



**HAL**  
open science

# Dynamique électronique à l'échelle attoseconde et femtoseconde en physique moléculaire : une approche ab-initio

Victor Despré

► **To cite this version:**

Victor Despré. Dynamique électronique à l'échelle attoseconde et femtoseconde en physique moléculaire : une approche ab-initio. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10142 . tel-01356316

**HAL Id: tel-01356316**

**<https://theses.hal.science/tel-01356316>**

Submitted on 25 Aug 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
Délivrée par  
L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1  
ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 25 septembre 2015

par

M. DESPRÉ Victor

**Dynamique électronique à l'échelle attoseconde et  
femtoseconde en physique moléculaire :  
une approche ab-initio**

Directeur de thèse :

M. Bordas Christian

**Jury :**

M<sup>me</sup>. HALBERSTADT Nadine, Rapporteur

M. TAÏEB Richard, Rapporteur

M. KULEFF Alexander

M. ALLOUCHE Abdul-Rahman

M. BORDAS Christian, Directeur de thèse

M. LÉPINE Franck, Co-directeur de thèse

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

**M. François-Noël GILLY**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

# Remerciements

La réalisation d'une thèse est un travail long et délicat qui ne peut être mené à bien que dans un environnement autant professionnel que personnel adapté. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui ont eu un impact positif sur mes travaux.

Je tiens tout d'abord à remercier Christian Bordas, mon directeur de thèse, pour son accueil chaleureux au sein de son équipe de recherche ainsi que pour ses remarques et discussions toujours pertinentes et intéressantes qui m'ont permis d'avancer dans mon travail de recherche et d'élargir mon champ de vision en abordant des thèmes, non directement liés à ma thèse, telle la microscopie de photoionisation.

Mes plus amples remerciements vont à Franck Lépine, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche, initié à de nombreux concepts fondamentaux et appris à voir la complexité d'un problème dans son ensemble. Les travaux présentés dans cette thèse n'auraient pas pu être menés à bien sans son soutien et ses conseils.

Je souhaite ensuite remercier les membres de l'équipe de recherche dans laquelle j'ai travaillé. Isabelle Compagnon pour sa rigueur et sa disponibilité qui ont grandement amélioré la qualité de mes présentations, Vincent Lorient pour m'avoir fait plus amplement découvrir les aspects expérimentaux rendant mes travaux plus pertinents ainsi que Bruno Concina pour la découverte du domaine des ions multichargés. Je remercie également les doctorants de l'équipe. Thomas Barillot, présent avant mon arrivée dans l'équipe, qui a facilité mon intégration au sein de l'équipe et avec qui j'ai partagé mon unique expérience expérimentale, Baptiste Schindler pour notre agréable cohabitation et pour son aide sur les aspects chimiques et Alexandre Marciniak qui a commencé sa thèse en même temps que moi. Notre partage du travail, lui expérimental et moi théorique, nous a permis d'avancer plus efficacement et d'avoir une compréhension plus globale de nos travaux.

Je tiens maintenant à remercier les théoriciens qui m'ont guidé durant ma thèse. Tout d'abord, au sein de l'Institut Lumière Matière (ILM), Abdul-Rahman Allouche pour sa grande disponibilité, ses conseils pertinents, pour m'avoir fait découvrir l'étendue de la

chimie quantique, ainsi que pour avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse, et Miguel Marques pour l'initiation à la TDDFT et au monde de la simulation. Je remercie ensuite Alexander Kuleff pour son accueil chaleureusement au sein de son équipe de recherche, ce qui m'a appris de nouvelles méthodes et de nouveaux concepts qui ont eu un impact déterminant pour mes travaux. Enfin je le remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance.

Je remercie également les rapporteurs de mon manuscrit, Nadine Halberstadt et Richard Taïeb, pour le travail qu'ils ont réalisé ayant permis une amélioration de ce manuscrit ainsi que pour les fructueuses discussions que nous avons eu.

Les travaux réalisés durant ma thèse n'auraient pu l'être sans Sad Mezzour et Francisco Pinto qui permettent le bon fonctionnement du matériel informatique de l'ILM, ainsi que Claude Lesage pour les aspects administratifs et l'ensemble du personnel d'entretien.

De plus, je tiens à remercier mes parents Marie-Pierre et François, ma grand-mère Marcelle, mon frère Vincent et mon meilleur ami Jean-Charles pour leur indéfectible soutien. Enfin, je remercie ma compagne Émeline sans qui ces trois années n'auraient pas été les mêmes.

# Table des matières

Introduction.....	9
Chapitre 1 : Dynamique de charges induite par la corrélation électronique.....	19
1.1 Introduction du chapitre.....	19
1.2 Algebraic Diagrammatic Construction.....	23
1.3 Migration de charges corrélées.....	32
1.4 Étude des migrations de charges corrélées au sein de la molécule de benzène.....	34
1.4.1 Étude de l'état fondamentale.....	34
1.4.1.1 Étude du spectre ADC.....	34
1.4.1.2 Étude des migrations de charges corrélées.....	37
1.4.2 Étude de l'impact des vibrations nucléaires.....	44
1.4.2.1 Étude du spectre ADC en fonction des vibrations nucléaires.....	44
1.4.2.2 Étude des migrations de charges corrélées en fonction des vibrations nucléaires.....	48
1.4.3 Faisabilité d'une expérience.....	50
1.5 Étude des migrations de charges corrélées au sein des molécules HAPs.....	53
1.5.1 Étude des spectres ADC.....	53
1.5.1.1 Conclusion sur les spectres ADC des HAPs.....	61
1.5.2 Étude des migrations de charges corrélées.....	63
1.5.2.1 Conclusion sur les migrations de charges corrélées des HAPs.....	75
1.6 Étude des migrations de charges corrélées de la molécule phénylalanine.....	78
1.6.1 Étude des spectres ADC.....	78
1.6.2 Étude des dynamiques de migration de charges corrélées.....	81
1.6.3 Conclusion sur les migrations de charge corrélées de la phénylalanine.....	86
1.7 Conclusion du chapitre.....	88
Chapitre 2 : Excitation UVX et relaxation non-adiabatique dans les HAPs.....	91
2.1 Introduction du chapitre.....	91
2.2 Approche expérimentale.....	93
2.2.1 Expériences.....	93
2.2.1.1 Dispositif expérimental.....	93
2.2.1.2 Résultats expérimentaux.....	95
2.2.1.3 Discussion sur les résultats expérimentaux.....	100
2.3 Approche théorique.....	102
2.3.1 Introduction.....	102
2.3.2 Spectre d'ionisation.....	103
2.3.3 Couplage Vibronique.....	109
2.3.4 Multiconfigurational Time Dependent Hartree (MCTDH).....	113
2.3.5 Discussion.....	115
2.3.6 Intérêt pour l'astrochimie.....	122
2.4 Conclusion du chapitre.....	123
Chapitre 3 : Études en TDDFT pour la physique moléculaire ultra-rapide.....	127
3.1 Introduction du chapitre.....	127
3.2 Base théorique.....	128
3.2.1 DFT.....	128
3.2.1.1 Théorèmes fondamentaux.....	128
3.2.1.2 Kohn-Sham DFT.....	129
3.2.1.3 Les Fonctionnelles.....	133
3.2.1.4 SIE-SIC (self-interaction error-self interaction correction).....	135
3.2.2 TDDFT.....	137
3.2.2.1 Théorème fondamental.....	137
3.2.2.2 Kohn-Sham TDDFT.....	138
3.2.2.3 Les fonctionnelles.....	140

3.2.2.4 TDDFT espace réel et temps réel.....	141
3.3 Population d'états de Rydberg avec une impulsion IR intense.....	143
3.3.1 Introduction.....	143
3.3.2 Observation expérimentale.....	145
3.3.3 Étude théorique.....	147
3.3.3.1 Uracile.....	148
3.3.3.2 Thymine.....	160
3.3.3.3 cytosine.....	162
3.3.3.4 Caféine.....	165
3.3.4 Discussion sur la population d'états de Rydberg.....	167
3.3.5 Calculs de spectres de photoélectrons résolus en angle.....	171
3.3.6 Conclusion sur la population d'états de Rydberg.....	175
3.4 contrôle attoseconde de l'ionisation moléculaire.....	176
3.4.1 Introduction.....	176
3.4.2 Observations expérimentales.....	176
3.4.3 Hypothèse de travail.....	179
3.4.4 Comparaison théorie/expérience.....	182
3.4.5 Conclusion.....	187
3.5 Conclusion du chapitre.....	190
Conclusion.....	195
Bibliographie.....	200



# Introduction

Les développements en technologie laser ont permis d'accroître considérablement nos connaissances en photophysique et photochimie. En particulier, la possibilité de synthétiser des impulsions de lumière courtes femtosecondes dans le domaine infrarouge à l'aide de cristaux Ti-Sa (titane-saphir) a permis le développement, notamment avec les travaux d'Ahmed Zewail, du domaine connu sous le nom de femtochimie<sup>1</sup>. En effet, les dynamiques nucléaires au sein des molécules ont des temps caractéristiques typiques de quelques centaines de femtosecondes. La femtochimie permet donc l'observation et le contrôle des dynamiques nucléaires moléculaires<sup>2</sup>. Elle permet également d'étudier les intersections coniques, qui sont une signature de la brisure de l'approximation de Born Oppenheimer, déjà présentes pour les premiers états excités d'une molécule et pouvant être responsables de transferts de charges à travers la structure moléculaire ou d'isomérisation.

Le développement récent d'impulsions laser encore plus brèves (attosecondes) dans la région spectrale UVX (rayonnement ultraviolet extrême, entre 10 eV et 124 eV) permet d'étendre ces études aux échelles de temps encore plus courtes. L'attoseconde ( $10^{-18}$  s) est le temps caractéristique du mouvement des électrons à l'échelle atomique. L'observation et le contrôle des dynamiques de ces électrons devient donc possible. Un nouveau domaine de la physique est donc apparu, appelé physique UVX ultra-rapide ou physique attoseconde (pour une revue du domaine voir la référence<sup>3</sup>). Le but des physiciens et chimistes travaillant dans ce domaine est double : obtenir une meilleure compréhension du comportement des électrons, afin de répondre à des questions aussi fondamentales que connaître la durée du processus de photoémission<sup>4</sup>, et atteindre un niveau de maîtrise de la dynamique des électrons semblable à celui atteint sur la dynamique des noyaux que nous possédons actuellement, dans le but de pouvoir définir un nouveau domaine : l'attochimie, par analogie avec la femtochimie. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce thème de recherche. En particulier, ils cherchent à mettre en évidence certains aspects théoriques nécessaires à l'étude des molécules à ces échelles de temps. Nous allons, dans la suite de cette introduction,

présenter brièvement le domaine de la physique attoseconde afin de situer les travaux présentés dans cette thèse au sein du contexte international.

Le domaine de la physique attoseconde est apparu lorsque, pour la première fois, une impulsion laser d'une durée inférieure à une femtoseconde a pu être synthétisée<sup>5 6</sup>. Pour obtenir une durée aussi courte, il est nécessaire de générer des photons de haute énergie dans la gamme des UVX (afin d'avoir au minimum une période complète d'oscillation du champ électrique lumineux contenue dans l'enveloppe de l'impulsion, ce qui correspond à la limite pour permettre la propagation de cette impulsion laser). Pour cette raison, la physique attoseconde peut être caractérisée de physique UVX ultra-rapide. À ce stade, nous aimerions souligner le lien entre la physique attoseconde et la physique étudiée aux synchrotrons. En effet, les synchrotrons permettent de générer des photons typiquement dans la gamme d'énergie des UVX et au-delà mais avec des durées d'impulsions longues. Les études synchrotrons sont donc utiles à la compréhension des expériences attosecondes en ce sens que les états créés par l'excitation seront similaires, les impulsions ultracourtes permettant de résoudre les processus dynamiques en temps réel.

Dans le cadre de la physique attoseconde, les photons de hautes énergies sont obtenus par génération de d'harmoniques d'ordre élevé (HHG ou High Harmonic Generation)<sup>7</sup>. La HHG consiste à focaliser une impulsion courte, typiquement femtoseconde IR (infrarouge), intense (d'intensité supérieure à  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) sur une cellule de gaz, le plus souvent constituée de gaz rare. L'interaction, entre l'impulsion laser et le gaz, mène à la génération de photons dont l'énergie correspond aux harmoniques impaires d'ordre élevé de la fréquence fondamentale de l'impulsion IR. La distribution d'intensité des harmoniques obtenues présente une structure typique dont une zone plateau correspond à des harmoniques d'égale intensité. Ce mécanisme peut être compris par l'intermédiaire d'un modèle simple appelé le modèle à trois étapes<sup>8 9</sup>. Comme son nom l'indique, ce modèle consiste à décomposer l'interaction entre l'impulsion laser et le gaz générateur en trois étapes. La première étape est l'ionisation du gaz générateur par ionisation tunnel induite par l'abaissement de la barrière coulombienne, rendue possible

par l'utilisation d'une impulsion laser intense. La deuxième étape est la dynamique de l'électron ionisé au sein du champ électrique induit par l'impulsion laser. La dernière étape étant la recombinaison entre l'électron ionisé et l'atome (ou la molécule) dont il est originaire. L'énergie accumulée par l'électron, durant son excursion dans le continuum par l'accélération du champ, est alors convertie en photons de haute énergie. La simulation du mécanisme de HHG est extrêmement complexe et nécessite, en général, l'utilisation de théories semi-classiques. Un modèle développé par Lewenstein et ses collaborateurs, connu sous le nom de modèle de Lewenstein<sup>10 11</sup>, a connu un grand succès dans la simulation du mécanisme de HHG, en particulier en reproduisant la coupure en énergie observée en sélectionnant et en filtrant les trajectoires électroniques conduisant à la HHG, la mise en phase des fréquences générées par HHG est possible et conduit ensuite à la génération d'impulsions courtes d'une durée typique de quelques centaines d'attosecondes<sup>12</sup> (pouvant atteindre jusque 67 as<sup>13</sup>). L'optimisation du mécanisme de HHG<sup>14</sup> est donc déterminant pour la réalisation d'expériences attosecondes.

Ces nouvelles impulsions permettent de mettre en évidence, expérimentalement, des effets fins de mécanique quantique. Elles ont permis de mesurer pour la première fois un délai de photoémission<sup>4 15 16 17</sup>. Ce temps de photoémission peut être défini à partir de la notion de temps de Wigner<sup>18</sup>, qui se définit à partir de la phase de diffusion. Ces études pourraient permettre de savoir s'il y a un temps associé à l'ionisation par effet tunnel. Une revue de la problématique du temps de photoémission peut être trouvée en référence<sup>19</sup>.

Les nouvelles échelles de temps accessibles permettent en particulier d'étudier les effets dus à la corrélation électronique. Un mécanisme provenant uniquement de la corrélation électronique, nommé « migration de charges » (dans ce cas la charge correspond à un trou), a été proposé par Lorenz Cederbaum<sup>20</sup>. Le caractère remarquable de cette migration est qu'elle a lieu sans le concours de la dynamique nucléaire, à l'inverse de la dynamique de transfert de charge et peut avoir lieu sur des échelles de temps attoseconde. Les impulsions laser attosecondes pourraient permettre d'observer pour la première fois ce type de dynamique et mettre ainsi en évidence l'importance des effets

multi-électroniques vis-à-vis de la dynamique de charge dans une molécule. Une revue de la notion de migration de charges peut être trouvée dans la référence<sup>21</sup>.

Il est également possible de suivre en temps réel le mécanisme universel connu sous le nom de Interatomic (Intermolecular) Coulombic Decay (ICD)<sup>22 23</sup>, mécanisme pouvant mener à la génération d'électrons lents intéressants dans le cadre des traitements médicaux de maladies cancéreuses<sup>24</sup>. Une revue du mécanisme ICD peut être trouvée en référence<sup>25</sup> et <sup>26</sup>. Ces nouvelles impulsions peuvent également permettre le contrôle des électrons lors de réactions chimiques. Ceci a été démontré dans le cas de la dissociation de la molécule  $H_2^+$ <sup>27</sup>. Une revue des possibilités offertes par la physique attoseconde pour l'étude des molécules peut être trouvée en référence<sup>28</sup>.

Deux approches principales sont utilisées pour étudier la physique attoseconde de systèmes atomiques et moléculaires. La première méthode consiste à utiliser les capacités offertes par les champs forts en utilisant le phénomène de génération de hautes harmoniques comme « observable ». Cette méthode est connue sous le nom de spectroscopie de hautes harmoniques<sup>29 30</sup>. L'étude théorique de ces expériences nécessite l'utilisation de méthodes adaptées aux champs forts, souvent de nature semi-classique. En physique des champs forts, plusieurs méthodes d'approximation très similaires peuvent être utilisées, la théorie de Keldysh<sup>31</sup>, la théorie de Keldysh-Faisal<sup>32</sup>-Reiss<sup>33</sup> (KFR<sup>34</sup>), une revue des méthodes d'études des champs forts basés sur la théorie de Keldysh peut être trouvée en référence<sup>35 36</sup>. Une autre classe de méthodes est basée sur la théorie de Perelomov-Popov-Terent'ev (PPT)<sup>37 38 39</sup>. Ces méthodes sont adaptées à l'étude des systèmes atomiques, des extensions aux systèmes moléculaires sont proposées <sup>40</sup>. La méthode R-Matrix<sup>41</sup>, basée sur le principe de séparation de l'espace entre une zone où les effets quantiques sont prédominants et une zone où un traitement classique est satisfaisant, est communément utilisée pour l'étude des effets ultra-rapides sur les systèmes mono-électroniques<sup>42</sup> et multi-électroniques<sup>43</sup>. Cette méthode est également adaptée à l'étude des dynamiques de charge au sein d'une molécule lors du phénomène de HHG<sup>44 45</sup>. Des calculs ab-initio TDSE (Time-Dependent Schrödinger Equation) sont également utilisés mais le plus souvent dans le cadre de

l'approximation d'un seul électron actif (SAE ou Single Active Electron)<sup>46 47</sup>. D'autres méthodes ab-initio ont été proposées, comme dans le cas d'atomes à deux électrons<sup>48</sup>. La méthode TDCI (Time-Dependent Configuration-Interaction), adaptée au traitement des molécules en champ fort a été développée<sup>49</sup>. La TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) a également été utilisée comme méthode permettant la simulation du mécanisme de HHG<sup>50</sup>. La difficulté du traitement théorique de ces expériences provient de la nécessité de traiter conjointement le système de manière quantique et classique. Une discussion sur cet aspect peut être trouvée en référence<sup>51</sup>. D'autres méthodes expérimentales proches de la spectroscopie par HHG (basées sur l'utilisation du champ fort) comme l'utilisation de la CEP (Carrier Envelope Phase) de l'impulsion<sup>52 53</sup> ou l'atto-clock<sup>54</sup> donnent accès à des phénomènes à l'échelle attoseconde.

La seconde approche, en continuité avec les travaux réalisés dans le cadre de la femtochimie, consiste en l'utilisation d'expériences pompe-sonde IR-XUV, dans lesquelles le rôle de pompe ou de sonde peut être aussi bien tenu par l'impulsion IR que UVX (la réalisation d'expériences pompe-sonde UVX-UVX est pour l'instant extrêmement difficile en raison du faible nombre de photons disponible et une seule expérience de ce type est rapportée dans la littérature<sup>55</sup>). Les expériences pompe-sonde permettent d'obtenir la durée des effets de relaxation électronique due à des couplages avec des dynamiques nucléaires<sup>56</sup>, des effets de dynamique de paquets d'ondes piégés au niveau d'une intersection conique<sup>57</sup>, ainsi que des dynamiques de charge purement électroniques<sup>58</sup> avec des résolutions temporelles pouvant maintenant atteindre l'attoseconde. Ce type d'expérience permet également de réaliser un contrôle sur les molécules, que ce soit au niveau de leur fragmentation<sup>59</sup> ou de leur ionisation<sup>60</sup>. La simulation théorique de ces expériences nécessiterait donc dans la majorité des cas l'utilisation de méthodes ab-initio de calculs de structures électroniques couplées avec des méthodes de simulation de la dynamique nucléaire, en prenant en compte l'interaction avec l'impulsion UVX et IR.

Les méthodes de chimie quantique basées sur la fonction d'onde ainsi que la TDDFT pourraient donc être adaptées à ce type d'étude. Le traitement de la dynamique nucléaire est le plus souvent effectué à partir d'un hamiltonien modèle de couplage

vibronique<sup>61</sup> permettant l'utilisation de l'algorithme MCTDH<sup>62</sup> (Multi Configuration Time Dependent Hartree) ou par le traitement classique de la dynamique nucléaire connu sous le nom de dynamique Ehrenfest<sup>63</sup> ou Quantum Molecular Dynamics (QMD)<sup>64</sup>. D'autre part, l'implication d'impulsions UVX, menant à l'ionisation des molécules par absorption mono-photonique, peut être traitée par solution de l'équation de Dyson, une méthode particulièrement adaptée dans le cadre de la physique ultra-rapide étant la méthode Algebraic Diagrammatic Construction (ADC)<sup>65</sup>. La connaissance de ces états permet la simulation de dynamiques de charge provenant de la superposition de plusieurs de ces états<sup>66</sup>, ce type de dynamique étant connu sous le nom de migration de charges lorsque les états impliqués dans cette dynamique sont de nature multi-électronique et, par conséquent, rendus possible uniquement grâce à la présence de la corrélation électronique<sup>67</sup>.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut Lumière Matière (ILM) au sein de l'équipe « dynamique des états excités », renommée récemment « dynamique multi-échelles d'édifices moléculaires ». Notre équipe dirigée par Franck Lépine et Christian Bordas s'est toujours intéressée aux dynamiques électroniques, s'intéressant initialement aux dynamiques statistiques intervenant dans des agrégats aux échelles de temps microseconde et nanoseconde. Notre équipe a récemment étendu ces études de mécanismes statistiques aux molécules anioniques multichargées<sup>68</sup>. Elle s'intéresse également à la visualisation des fonctions d'onde électroniques atomiques grâce à la microscopie de photoionisation<sup>69 70</sup> et à la caractérisation structurale de molécules grâce à l'utilisation couplée de la spectroscopie de masse et la spectroscopie infrarouge<sup>71</sup>.

Une des volontés de notre équipe depuis 2005 a été d'étendre l'étude des dynamiques électroniques au sein de systèmes moléculaires à des échelles de temps femtoseconde et attoseconde en utilisant les connaissances acquises de longue date par notre équipe dans le cadre de l'étude de molécules complexes en phase gazeuse<sup>72</sup> et l'imagerie de photoélectrons par Velocity Map Imaging<sup>73 74</sup> (VMI). Cette thématique a initialement été développée par l'intermédiaire de collaborations internationales. Notre

équipe à ainsi participé puis dirigé plusieurs expériences pionnières en physique attoseconde pompe-sonde moléculaire<sup>27 60</sup>.

Plus récemment, l'équipe a souhaité développer une ligne à impulsion laser ultracourtes. Elle a donc fait l'acquisition d'une chaîne laser femtoseconde amplifiée, acquisition coïncidant avec le début de la thèse de Thomas Barillot. Le travail de thèse de Thomas Barillot (thèse soutenue en 2013) a donc consisté au développement de l'installation de la chaîne laser femtoseconde de Lyon et à la réalisation des premières expériences d'ionisation multiphotonique de molécules complexes utilisant des impulsions courtes et intenses à Lyon en parallèle de la réalisation en collaboration d'expériences pompe-sonde UVX/IR<sup>75 76</sup>. Les expériences réalisées à ces échelles de temps révèlent des dynamique électroniques complexes dépendant directement de la corrélation électronique ainsi que des couplages vibroniques présents au sein des molécules. Un support théorique de ces expériences nécessite donc l'utilisation de théories capables de rendre compte de manière précise des effets fins de corrélation électronique tout en tenant compte des effets de la dynamique nucléaire. L'activité de simulation conjointe aux travaux théoriques est une constante dans notre équipe et a dans ce cadre initié de nombreuses collaborations notamment avec Abdul-Raman Allouche (ILM, Université de Lyon) pour la réalisation de calcul (TD)DFT et TDCI ainsi qu'avec Miguel Marques (ILM puis Université de Halle-Wittenberg) pour la réalisation de calculs TDDFT, ces collaborations ont débutées avant le début des travaux présentés dans ce manuscrit.

Le but de ce travail de thèse a donc été la réalisation de simulations prédictives ayant pour objectif l'interprétation de résultat expérimentaux ou la proposition de nouvelles expériences à réaliser. Ces travaux ont permis de renforcer les collaborations précédemment citées et à en développer de nouvelles, en particulier avec Alexander Kuleff (Université de Heidelberg). Nous avons cherché à utiliser les méthodes les plus adaptées à chaque thématique abordée. Une des difficultés majeures provient des expériences très complexes qui donnent souvent peu d'observables détaillées sur les processus et plus globalement le faible nombre de résultats expérimentaux existant dans le domaine empêchant tout test systématique des méthodes théoriques.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons les travaux réalisés dans le but d'identifier une espèce chimique adaptée à l'observation expérimentale en temps réel de mécanismes de migrations de charges corrélées. Ces dynamiques n'ont jamais été observées à ce jour dans une expérience pompe-sonde et la recherche théorique de systèmes adaptés est primordiale. Nous montrerons en particulier l'existence d'une dynamique particulière que nous avons appelé « respiration attoseconde de charge » pour la molécule de benzène. Nous présenterons également l'évolution de cette dynamique en fonction de la taille des molécules par l'étude de molécules HAPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ainsi que la survie de cette dynamique pour la molécule de phénylalanine.

Dans le second chapitre, nous présenterons le modèle théorique ayant permis l'interprétation d'une expérience pompe-sonde UVX/IR réalisée sur un groupe de molécules HAPs grâce aux calculs de temps de vie d'états électroniques par couplage vibronique. Nous mettrons en évidence l'intérêt de ce type de mesure et de simulation dans le cadre de questions pertinentes en astrochimie.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous étudierons la présence d'une signature d'états de Rydberg lors de l'ionisation non-linéaire de molécules d'intérêt biologique. Nous chercherons à identifier les états observés expérimentalement et à comprendre pourquoi un petit nombre d'états spécifiques sont observés. Enfin nous étudierons les effets instantanés à l'échelle du cycle optique d'un champ IR sur la réponse attoseconde d'une molécule soumise à une impulsion UVX .

## Liste des publications réalisées durant ce travail de thèse :

### Publications avec comité de lecture :

1. Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T., Rouzée, A., Galbraith, M. C. E., Klei, J., Yang, C.-H., Smeenk, C. T. L., Loriot, V., Nagaprasad Reddy, S., Tielens, A. G. G. M., Mahapatra, S., Kuleff, A. I., Vrakking, M. J. J., Lépine, F.: Femto-astrochemistry: XUV Multi-electronic excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules. Accepted for printing in: *Nature Communications*, **2015**.
2. Wopperer, P., Gao, C. Z., Barillot, T., Cauchy, C., Marciniak, A., Despré, V., Loriot, V., Celep, G., Bordas, C., Lépine, F., Dinh, P. M., Suraud, E., Reinhard, P.-G. Progress towards a realistic theoretical description of C60 photoelectron-momentum imaging experiments using time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. A*, **2015**, *91*, 042514.
3. Despré, V., Marciniak, A., Loriot, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., Kuleff, A. I. Attosecond hole migration in benzene molecules surviving nuclear motion. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6* (3), 426-431.
4. Neidel, Ch., Klei, J., Yang, C.-H., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Klünder, K., Miranda, M., Arnold, C. L., Fordell, T., L'Huillier, A., Gisselbrecht, M., Johnsson, P., Dinh, M. P., Suraud, E., Reinhard, P.-G., Despré, V., Marques, M. A. L., Lépine, F. Probing time-dependent molecular dipole on the attosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *111*, 033001.

### Chapitre de livre :

1. Despré, V., Marciniak, A., Barillot, T., Loriot, V., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J.: XUV attosecond photoionization and related ultrafast processes in diatomic and large molecules. Wiley edition, Ultrafast ionization dynamics induced by laser pulses, attosecond XUV/soft-X-ray pulses, and (intense) XUV/X-ray pulses from FELs: From atoms, molecules and clusters to nano-objects and solids. Edited by Dr. Markus Kitzler and Dr. Stefanie Gräfe, **2015**.

### Articles en préparations :

1. Despré, V. et al. Attosecond charge migration breathing in aromatic structures.
2. Loriot, V. et al. Non-linear excitation of stable Rydberg states in DNA basis.
3. Marciniak, A. et al. XUV induced fragmentation dynamics in PAHs molecules.
4. Despré, V. et al. Realistic attosecond probing of time-dependent molecular dipole.



# Chapitre 1 : Dynamique de charges induite par la corrélation électronique

## 1.1 Introduction du chapitre

Les nouvelles sources de lumière UVX ultra-brèves permettent l'observation de dynamiques électroniques et nucléaires à des échelles de temps typiques du mouvement électronique à l'échelle atomique. Ceci permet en particulier de mettre en évidence de nouveaux mécanismes en dynamique de charges, par exemple, en relation avec la corrélation électronique. L'un de ces effets est l'existence d'excitations, pour des atomes ou des molécules, au caractère fortement multi-électronique. Ces excitations peuvent être classifiées en excitation un trou-une particule (1h1p), deux trous-deux particules (2h2p), trois trous-trois particules (3h3p) ... lorsqu'il n'y a pas d'ionisation lors de l'excitation, ou en 1 trou (1h), 2 trous-1 particule (2h1p), 3 trous-2 particules (3h2p) ... lorsqu'il y a ionisation lors de l'excitation. Dans cette nomenclature, le terme trou (*hole* en anglais) correspond au retrait d'un électron d'une orbitale occupée d'un atome ou d'une molécule dans son état fondamental. Le terme particule désignant l'occupation par un électron d'une orbitale virtuelle d'un atome ou d'une molécule (par définition qui est non peuplée dans l'état fondamental). Afin de simuler des effets explicitement multi-électroniques (donc au-delà du champ moyen), il est nécessaire d'utiliser des méthodes théoriques capables de tenir compte de ces «multi-excitations». Différentes méthodes de chimie quantique sont capables de prendre en compte ces excitations multi-électroniques, la première de ces méthodes est la méthode d'interaction de configurations (ou CI). Cette famille de méthodes est caractérisées par l'excitation multi-électronique d'ordre maximal dont elle tient compte : configuration d'interactions simples (CIS simple 1h1p excitations), configuration d'interactions doubles (CISD simples 1h1p et doubles 2h2p excitations) jusqu'à la configuration d'interactions totale (Full CI) prenant en compte tous les ordres d'excitation. La résolution des équations de Full CI sur une base infinie est donc

équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger, les configurations d'interactions limitées constituent ainsi une famille d'approximations de l'équation de Schrödinger convergeant vers la solution exacte. On peut également citer la famille des méthodes couple-cluster simple (CCS), simple et double (CCSD) ... qui représente l'une des méthodes de calculs les plus précises de la chimie quantique (lorsque la solution de l'équation de Schrödinger ou des équations Full CI n'est pas possible, ce qui est en général le cas même pour les plus petits systèmes). Une introduction aux méthodes de chimie quantique est disponible dans la référence<sup>77</sup>.

Dans le cas de la physique UVX et ultra-rapide, l'interaction entre l'impulsion laser UVX et le système (multi-)électronique conduit, dans la majorité des cas, à l'ionisation du système. Il est donc particulièrement utile de connaître précisément les états créés lors de l'interaction entre l'impulsion UVX et le système électronique. C'est-à-dire, dans le cas d'un système initialement neutre, connaître les états cationiques créés lors de l'interaction. La résolution de l'équation de Dyson donne accès à ces états. L'équation de Dyson, qui est une équation auto-consistante, peut être dérivée à partir de l'expression perturbative du propagateur du système (fonction de Green à une particule) en termes de diagrammes de Feynman dans le cadre de la théorie quantique des champs. La résolution de cette équation nous permet donc d'obtenir l'expression de la fonction de Green à une particule du système dont les pôles représentent les énergies propres des cations (et anions) associés au système. Nous constatons donc que la résolution de cette équation ne fait pas intervenir les fonctions d'ondes contrairement aux méthodes présentées précédemment. Une introduction à l'utilisation des fonctions de Green pour l'étude des systèmes multi-électroniques est disponible dans la référence<sup>78</sup>, une introduction aux diagrammes de Feynman est disponible dans la référence<sup>79</sup>.

Le travail présenté dans ce chapitre, réalisé en collaboration avec A. I. Kuleff du laboratoire de chimie théorique de l'université de Heidelberg, s'inscrit dans la volonté de notre équipe de recherche de réaliser des expériences mettant en évidence les effets fins de la corrélation électronique au sein de molécules complexes. En particulier, la mise en place d'expériences permettant l'observation de la dynamique dite de migration de

charges corrélées. Le mécanisme de migration de charges corrélées (la charge étant un trou dans ce cas), a été prédit en 1999 par L. S. Cederbaum et al. Ce mécanisme intervenant à la suite de l'ionisation instantanée (cas typiquement rencontré lors de l'utilisation d'impulsions UVX courtes), de tout système constitué de plusieurs électrons, est induit par la corrélation électronique. En effet, ce mécanisme existe car l'ionisation d'un système électronique corrélé conduit à la superposition cohérente de plusieurs états propres cationiques du système. Cette superposition est rendue possible par l'existence d'états *shake-up*, états caractérisés par l'excitation d'un ou plusieurs électrons lors de l'ionisation lié à la présence importante d'excitations 2h1p et d'ordre supérieur. Ce mécanisme est à différencier de deux mécanismes de dynamique de charges bien connus :

Le premier est le mécanisme de transfert de charges (au sens dynamique du terme). Celui-ci est induit par la dynamique nucléaire et existe grâce à la présence d'intersections coniques au sein du système. Deux différences majeures apparaissent entre ce mécanisme et celui de migrations de charges corrélées. Tout d'abord le fait que les transferts de charges de ce type constituent une relaxation du système alors que la migration de charges corrélées a lieu pour une énergie fixe du système. La seconde différence est le rôle de la dynamique nucléaire dans ces deux mécanismes. Dans le cas du transfert de charges elle est initiatrice du mouvement, dans le cas des migrations de charges corrélées elle intervient après le début de la dynamique et va tendre à la faire disparaître par perte de cohérence. À ce stade, un intérêt majeur des migrations de charges corrélées apparaît. En effet, le fait que cette dynamique intervienne avant le mouvement nucléaire permet son utilisation pour contrôler cette dynamique nucléaire, en particulier, en agissant au niveau des « liaisons chimiques » du système. Les migrations de charges corrélées peuvent donc être utilisées pour contrôler le comportement chimique d'une molécule en agissant uniquement sur les degrés de liberté électroniques. Ceci a mené au concept de réactivité dirigée par la charge (ou charge driven reactivity).

Le second mécanisme de dynamique électronique, intervient lorsque l'on superpose de manière cohérente plusieurs états propres cationiques (ce type de

dynamique peut être rencontré pour des systèmes d'états de charges quelconques) du système grâce à l'utilisation d'une impulsion spectralement large, créant ainsi un paquet d'onde cohérent. Ces dynamiques purement électroniques, pouvant intervenir avant la dynamique nucléaire du système si l'écart d'énergie entre les états superposés est suffisamment grand (typiquement d'un eV) et n'étant pas une relaxation, ressemblent aux dynamiques de migrations de charges corrélées. La différence entre ces deux dynamiques est la raison fondamentale de leur existence. Dans un cas, la corrélation électronique est nécessaire à l'existence du mouvement puisque certains états impliqués existent seulement grâce aux effets multi-électroniques alors que, dans le second cas, la corrélation électronique n'intervient que comme une « perturbation » de la structure électronique (par exemple pour la position énergétique correcte des états impliqués). En particulier, une théorie de champ moyen pourra décrire correctement ce type de dynamique alors qu'elle sera incapable de rendre compte des mécanismes de migration de charges corrélées.

Malgré de nombreux travaux théoriques et les efforts de nombreux laboratoires, la dynamique de trous corrélés n'a jamais été observée expérimentalement dans une expérience pompe-sonde. Dans ce chapitre, nous allons aborder les difficultés liées à l'observation de ces dynamiques et nous chercherons à identifier des systèmes moléculaires adaptés à l'étude des migrations de charges corrélées en développant un modèle utile à l'expérience.

Dans la suite, nous présenterons la méthode de résolution de l'équation de Dyson qui a été utilisée dans cette thèse : la méthode Algebraic Diagrammatic Construction (ADC)<sup>80 81</sup> et, en particulier, sa version dite non-Dyson Algebraic Diagrammatic Construction 3 (nd-ADC(3))<sup>82</sup>. Nous montrerons en quoi cette méthode, dans sa formulation des états intermédiaires<sup>83 84 85 86</sup>, permet d'obtenir une base des états cationiques particulièrement adaptée à l'étude des migrations de charges corrélées. Puis nous étudierons le mécanisme de migration de charges corrélées sur un système modèle, la molécule de benzène. Cette étude sera ensuite étendue à des molécules plus complexes possédant une ou plusieurs fonctions benzène. Nous commencerons par étudier des systèmes

rigides et symétriques dont la composition chimique est semblable à celle de la molécule de benzène, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Enfin, nous étudierons une molécule non symétrique de composition chimique différente de celle du benzène, la molécule de phénylalanine mais qui est construite sur la base d'un cycle benzénique. Une attention particulière sera portée à l'existence de dynamiques semblables, en particulier la survie de dynamiques caractéristiques du benzène (la respiration attoseconde de charge) sera abordée.

## 1.2 Algebraic Diagrammatic Construction

L'interaction entre une molécule et une impulsion laser UVX se caractérise, dans la majorité des cas, par l'ionisation de cette dernière. De plus, dans cette gamme d'énergies, les effets multi-électroniques sont connus pour être importants. Il est donc nécessaire de connaître les états des ions créés lors de cette interaction en utilisant une théorie explicitement multi-électronique. Dans cette partie nous allons présenter la méthode de calcul correspondant à ces critères utilisés dans cette thèse : la méthode non-Dyson Algebraic Diagrammatic Construction (3), ou nd-ADC(3). Cette méthode a en particulier été choisie pour sa capacité à calculer avec précision les états *shake-up* d'une molécule.

La fonction de Green à une particule d'un système régit par un hamiltonien  $H$  permet de connaître son évolution entre une position  $r$  à un temps  $t$  et une position  $r'$  à un temps  $t'$ . Il s'agit donc du propagateur du système. La connaissance de la fonction de Green du système permet entre autre de calculer l'énergie de l'état fondamentale ou la valeur de tout opérateur à une particule. Dans le cas de notre étude nous nous intéressons à la possibilité d'obtenir des informations spectrales à partir de la fonction de green. En particulier les pôles de cette fonction représentent les énergies propres d'ionisation et d'ionisation inverse (ajout d'un électron). La connaissance de la fonction de Green du système nous permettrait donc de connaître ces états propres cationiques et anioniques. La fonction de Green est un objet complexe, cette complexité provenant de la

nature multi-électroniques du Hamiltonien du système. Afin de la calculer une approche perturbative est le plus souvent utilisé. L'étude perturbative de la fonction de Green peut alors être réalisée de manière diagrammatique grâce aux diagrammes de Feynman. Cette approche perturbative et diagrammatique permet de dériver l'équation de Dyson.

Le but de la méthode ADC est la résolution de l'équation de Dyson. La résolution de cette équation nous permettra de connaître la fonction de Green du système et ainsi ces états propres cationiques et anioniques. Par la suite, les états cationiques pourront être utilisés comme base pour l'étude du mécanisme de migration de charges corrélées.

Eq. 1.1

$$G(\omega) = G^{(0)}(\omega) \Sigma(\omega) G(\omega) + G^{(0)}$$

où  $\omega$  représente la pulsation du champ laser,  $G(\omega)$  représente la fonction de Green habillée à une seule particule (ou propagateur) qui rend compte de l'évolution du système entre deux instants,  $\Sigma(\omega)$  représente la « self » énergie qui correspond à la part de l'énergie du système qui provient de son interaction avec le milieu dont il est entouré. Enfin,  $G^{(0)}$  est la fonction de Green à une particule libre du système ce qui représente la solution de l'équation de Dyson lorsque  $\Sigma(\omega) = 0$ , c'est-à-dire pour un système sans interaction.

Considérons maintenant un système à N-électrons non dégénérés dont l'état fondamental est noté  $|\Psi_0^N\rangle$ , d'énergie  $E_0^N$ . Nous choisissons comme représentation pour les orbitales mono-électroniques les orbitales Hartree-Fock de l'état fondamental noté  $|\varphi_p\rangle$  où p représente le numéro de l'orbitale (le choix de cette représentation sera explicité ultérieurement pour des raisons de clarté). Dans l'état Hartree-Fock fondamental, ces orbitales sont appelées orbitales de trous (orbitales occupées pouvant être ionisées) et orbitales de particules (orbitales virtuelles pouvant être peuplées).

Nous allons maintenant séparer la fonction de Green mono-électronique en deux parties, la fonction de Green dite retardée (partie décrivant le système constitué de N+1 électrons) et la fonction de Green dite avancée (partie décrivant le système constitué de N-1 électrons).

Eq 1.2

$$G_{pq}(\omega) = G_{pq}^+(\omega) + G_{pq}^-(\omega)$$

où

Eq 1.3

$$G_{pq}^+(\omega) = \langle \Psi_0^N | c_p(\omega - \hat{H} + E_0^N + i\eta)^{-1} c_p^\dagger | \Psi_0^N \rangle$$

$$G_{pq}^-(\omega) = \langle \Psi_0^N | c_p^\dagger(\omega + \hat{H} - E_0^N + i\eta)^{-1} c_p | \Psi_0^N \rangle$$

$G_{pq}$  correspond à l'élément pq de la matrice G.  $G_{pq}^+$  et  $G_{pq}^-$  sont les éléments de la représentation matricielle de la fonction de Green à une particule réciproquement retardée et avancée du système.  $c_p$  et  $c_p^\dagger$  désignent les opérateurs annihilation et création comme défini dans le cadre de la seconde quantification (leurs actions vont constituer à supprimer ou réciproquement à créer un électron de l'orbitale p).  $\hat{H}$  représente le hamiltonien du système étudié et  $\eta$  est une quantité positive infinitésimale nécessaire à l'utilisation ultérieure de la transformée de Fourier entre représentation temps et énergie.

Cette séparation n'est pas obligatoire mais nécessaire à la dérivation de la version dite non-Dyson d'ADC. En effet, ADC peut permettre la solution de l'équation de Dyson dans son ensemble. Cependant, afin d'obtenir des temps de calcul plus courts (jusqu'à l'ordre trois), il est possible de dériver ADC pour la solution de la fonction de Green avancée ou retardée uniquement. Il s'agit donc d'une solution partielle de l'équation de Dyson, d'où le nom de non-Dyson. On peut maintenant se demander si cette solution partielle est suffisante pour permettre l'interprétation de l'interaction entre un champ UVX et une molécule. L'interprétation de cette interaction ne nécessite que la connaissance des

états cationiques de la molécule. La solution partielle de l'équation de Dyson est à priori suffisante pour les situations que nous souhaitons étudier, c'est-à-dire le cas de la photoionisation.

Nous allons maintenant poursuivre la dérivation pour le cas de la fonction de Green à une particule avancée (la dérivation pour la fonction de Green à une particule retardée est similaire).

Afin d'obtenir la représentation spectrale, nous allons insérer sur la partie droite de l'équation 1.3 un set complet d'états propres à N-1 électrons  $|\Psi_0^{N-1}\rangle$ , ceci donne :

$$\text{Eq 1.4} \quad G_{pq}^-(\omega) = \sum_{n \in \{N-1\}} \frac{x_{nq}^* x_{np}}{\omega - \omega_n - i\eta}$$

où

$$\text{Eq 1.5} \quad -\omega_n = E_n^{N-1} - E_0^N$$

sont les énergies d'ionisation du système,

$$\text{Eq 1.6} \quad x_{np} = \langle \Psi_n^{N-1} | c_p | \Psi_0^N \rangle$$

sont les intensités spectrales.

Récrivons l'équation 1.4 sous forme matricielle :

$$\text{Eq 1.7} \quad \tilde{G}(\omega) = x^\dagger (\omega - \Omega)^{-1} x$$

où

Eq 1.8

$$\Omega_{nm} = \omega_n \delta_{nm}$$

et

Eq 1.9

$$\tilde{G}(\omega) = G^-(\omega)^t$$

Eq 1.10

$$\tilde{G}_{pq}^-(\omega) = G_{pq}^-(\omega)$$

La fonction de Green à une particule peut être dérivée sous la forme de diagrammes de Feynman. Les diagrammes de Feynman dans la représentation d'Abrikosov (représentation contractée des diagrammes de Feynman, chaque vertex doit être « étendu » en faisant apparaître une ligne d'interaction ondulée de toutes les manières possibles afin de retrouver la représentation habituelle des diagrammes de Feynman) mise en jeu sont présentés en Fig. 1.1. Sur ces diagrammes, chaque ligne correspond à une fonction de Green libre et chaque vertex à un terme d'interaction (ce qui constitue donc la *self* énergie). Le nombre de vertex constitue l'ordre de perturbation du diagramme. Les diagrammes temporellement ordonnés (diagramme de Goldstone) pour l'ordre deux de la fonction de Green à une particule avancée sont également représentés en Fig. 1.1. Ces diagrammes décrivent l'évolution du système à un temps  $t$  (point de départ de la première fonction de Green) et un temps  $t'$  (point d'arrivée de la dernière fonction de Green). On peut décomposer ces diagrammes en deux groupes, un groupe caractérisé par  $t < t'$  et un groupe caractérisé par  $t > t'$ . Les diagrammes du premier groupe vont contribuer à la fonction  $G_{pq}^+(\omega)$  car la dernière fonction de Green, d'un point de vue temporel, décrit une particule (flèche vers le haut). Les diagrammes du second groupe vont, quant à eux, contribuer à  $G_{pq}^-(\omega)$  car la dernière fonction de Green, d'un point de vue temporel, correspond à un trou (flèche vers le bas). Les termes fonction de Green retardée et avancée proviennent de cette décomposition. La connaissance de ces

diagrammes constitue la première partie de la dérivation. Nous constatons ici quel est l'avantage de choisir la représentation Hartree-Fock pour les orbitales mono-électroniques (au lieu, par exemple, des orbitales de Kohn-Sham). En effet, nous constatons qu'il n'existe pas de diagramme de Feynman de  $G$  au premier ordre ce qui ne serait pas le cas avec l'utilisation d'une autre base. Ceci présente deux avantages : une simplification de la dérivation et une simplification de l'interprétation des résultats comme ils seront présentés par la suite.

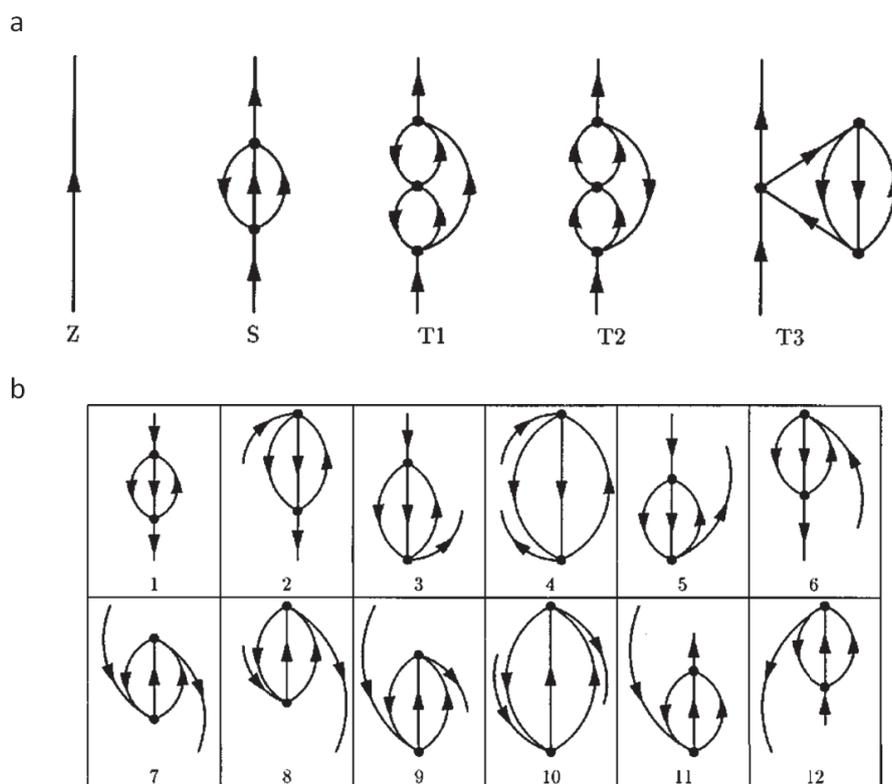


Figure 1.1

a : Diagrammes de Feynman de  $G$  dans leur forme dite d'Abrikosov.

b : Diagrammes de Feynman de  $G$  à l'ordre deux temporellement ordonnés (diagrammes de Goldstone).

Image reproduite depuis la publication<sup>82</sup>.

Nous allons maintenant reprendre la dérivation à partir de l'eq. 1.3 (expression de la fonction  $G_{pq}^-(\omega)$ ) mais, cette fois, en insérant dans l'élément droit de l'équation un ensemble complet d'états connus sous le nom d'états intermédiaires. Nous obtenons :

Eq 1.11

$$\tilde{G}(\omega) = f^\dagger (\omega - K - C)^{-1} f$$

avec

Eq 1.12

$$|\tilde{\Psi}_J^{N-1}\rangle = \tilde{C}_J |\Psi_0^N\rangle$$

Eq 1.13

$$\{\tilde{C}_J\} \equiv \{c_k; c_d^\dagger c_k c_l, k < l, \dots\}$$

Eq 1.14

$$(K+C)_{IJ} = \langle \Psi_I^{N-1} | E_0^N - \tilde{H} | \Psi_J^{N-1} \rangle$$

Eq 1.15

$$f_{Iq} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N-1} | c_q | \Psi_0^N \rangle$$

$K$  ( $C$ ) représente la partie diagonale (non-diagonale) de la matrice  $\tilde{G}(\omega)$ .  $|\Psi_J^{N-1}\rangle$  constituent les états intermédiaires construits à partir des excitations  $J$  caractérisées par  $\tilde{C}_J$ . Nous voyons donc que les états intermédiaires sont des états de type 1h, 2h1p, 3h2p, ... définis à partir des orbitales Hartree Fock ce qui rend leur interprétation simple.  $f_{Iq}$  représentent les moments de transition effectifs. Les énergies d'ionisation sont maintenant obtenues en résolvant l'équation séculaire :

Eq 1.16

$$(K+C)Y = Y\Omega$$

où

Eq 1.17

$$Y^\dagger Y = 1$$

Eq 1.18

$$Y_{jn} = \langle \tilde{\Psi}_j^{N-1} | \Psi_n^{N-1} \rangle$$

Eq 1.19

$$x = Y^\dagger f$$

La matrice  $\Omega$  correspond aux énergies propres d'ionisation du système. C'est dans cette dérivation que l'aspect perturbatif d'ADC apparaît. En effet, les quantités  $(K + C)$  et  $f$  sont obtenues de manière perturbative, en utilisant la partition Moller-Plesset du Hamiltonien. La matrice  $K$  représente la matrice Hartree-Fock (il s'agit de la matrice d'ordre zéro) :

Eq 1.20

$$C = C^{(1)} + C^{(2)} + C^{(3)} + \dots$$

$$f = f^{(1)} + f^{(2)} + f^{(3)} + \dots$$

$$K_{ll} = \epsilon_l$$

$$K_{akl, akl} = \epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_a$$

Les termes  $\epsilon_l$  et  $\epsilon_k$  représentent les énergies propres des orbitales Hartree-Fock occupées et  $\epsilon_a$  représente les énergies des orbitales Hartree-Fock virtuelles.

La présentation des matrices  $(K + C)$  et  $f$  peut être trouvée en Fig. 1.2. Nous possédons maintenant deux expressions pour la fonction de Green à une particule avancée, une représentation diagrammatique et une représentation matricielle. La comparaison de ces expressions permet d'écrire les matrices. Pour le lecteur intéressé, plus de détails sur la dérivation peuvent être trouvés en référence<sup>82</sup>.

	1h	2h-1p
1h	$K_1 + C_{11}^{(2-3)}$	$C_{12}^{(1-2)}$
2h-1p	$C_{21}^{(1-2)}$	$K_2 + C_{22}^{(1)}$

	h	p
1h	$f_1^{(0,2-3)}$	$f_1^{(2-3)}$
2h-1p	$0$	$f_2^{(1-2)}$

Figure 1.2 : Représentation des matrices  $(K + C)$  et  $f$  définies dans le texte.

Nous souhaiterions maintenant souligner certains aspects importants de la théorie nd-ADC(n). Tout d'abord, ADC est compacte<sup>87 83</sup>. Cela veut dire que pour tout ordre impair, l'intégralité d'une nouvelle série d'états intermédiaires est prise en compte, et les états d'ordres supérieurs ne sont pas nécessaires. Cela signifie, par exemple, que dans le cas de nd-ADC(3) tous les états 1h et 2h1p sont pris en compte, les états d'ordres supérieurs ne le sont pas. Ceci a deux avantages : une réduction du temps de calcul par rapport aux méthodes non compactes et une simplification de l'interprétation. ADC est régulière<sup>87</sup> en termes d'intégrales. Enfin, ADC est également *size consistent*<sup>88 83</sup> (le calcul simultané de deux systèmes suffisamment distants pour ne plus interagir sera correctement traité, une méthode *non size consistent* garderait une interaction non réelle entre les deux systèmes). Ceci est particulièrement important pour l'étude de l'ionisation et de tous les mécanismes de transfert de charges ou, plus généralement, pour le traitement de tous les effets à longue portée.

ADC permet donc d'obtenir une base des états cationiques d'une molécule produits par ionisation, en tenant compte des états multi-électroniques, simple à interpréter grâce à la représentation des états intermédiaires. Nous allons maintenant voir comment l'utilisation de cette base permet l'étude du mécanisme fondamental, connu sous le nom de migration de charges corrélées.

## 1.3 Migration de charges corrélées

La théorie ADC nous donne accès aux états peuplés lors de l'ionisation d'une molécule. Nous souhaitons maintenant connaître la dynamique suivie par le trou généré lors de l'ionisation. Cette dynamique est connue sous le nom de migration de charge corrélées, elle a été proposée par L. S. Cederbaum<sup>20</sup> et a été intensivement étudiée<sup>67 89 90 91 92 21</sup>. Nous définissons cette charge, qui correspond à un trou par :

Eq. 1.21

$$Q(\vec{r}, t) \equiv \langle \Psi_0^N | \hat{\rho}(\vec{r}, t) | \Psi_0^N \rangle - \langle \Phi_i^{N-1} | \hat{\rho}(\vec{r}, t) | \Phi_i^{N-1} \rangle$$

$$Q(\vec{r}, t) \equiv \rho(\vec{r}) - \rho_i(\vec{r}, t)$$

Cette définition est simplement la différence entre la densité électronique initiale de la molécule neutre (  $\rho(\vec{r})$  ) dans son état fondamental et la densité électronique à un temps t de la molécule ionisée (  $\rho_i(\vec{r}, t)$  ). Nous pouvons maintenant réécrire la densité au temps t dans la représentation d'Heisenberg :

Eq. 1.22

$$\rho_i(\vec{r}, t) = \langle \Phi_i^{N-1} | e^{i\hat{H}t} \rho(\vec{r}, 0) e^{-i\hat{H}t} | \Phi_i^{N-1} \rangle$$

$$\rho_i(\vec{r}, t) = \langle \Phi_i^{N-1}(t) | \rho(\vec{r}, 0) | \Phi_i^{N-1}(t) \rangle$$

Les orbitales, au temps t, sont obtenues par propagation directe en utilisant l'algorithme de Lanczos<sup>93</sup>. En utilisant un ensemble complet d'orbitales cationiques nous pouvons écrire :

Eq. 1.23

$$Q(\vec{r}, t) = \sum_{p,q} \phi_p^*(\vec{r}) \phi_q(\vec{r}) N_{pq}(t)$$

où

Eq. 1.24

$$N_{pq}(t) = \delta_{pq} n_p - \sum_{M,N} \langle \phi_i(t) | \tilde{\Psi}_M^{N-1} \rangle \rho_{MN}^{pq} \langle \tilde{\Psi}_N^{N-1} | \phi_i(t) \rangle$$

$$\rho_{MN}^{pq} = \langle \tilde{\Psi}_M^{N-1} | c_p^\dagger c_q | \tilde{\Psi}_N^{N-1} \rangle$$

Après diagonalisation de la matrice N(t) nous obtenons :

Eq. 1.25

$$Q(\vec{r}, t) = \sum_p |\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)|^2 \tilde{n}_p(t)$$

$$\sum_p \tilde{n}_p(t) = 1$$

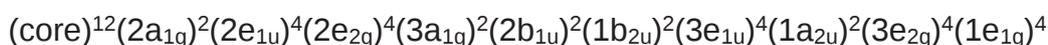
où  $|\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)\rangle$  sont les orbitales de charges naturelles. L'obtention des orbitales et de leurs populations permet l'étude des migrations de charges corrélées. Nous allons maintenant présenter l'étude des migrations de charges corrélées pour différentes molécules. Le choix de ces molécules a été guidé par la volonté de permettre l'observation expérimentale de cette dynamique particulière.

## 1.4 Étude des migrations de charges corrélées au sein de la molécule de benzène

### 1.4.1 Étude de l'état fondamentale

#### 1.4.1.1 Étude du spectre ADC

La molécule de benzène représente une molécule modèle particulièrement adaptée à une étude approfondie de la migration de charges corrélées. En effet, il s'agit d'une molécule à symétrie  $D_{6h}$  qui existe naturellement sous la forme d'un unique conformère. La molécule de benzène est également aisée à mettre sous forme de jet moléculaire en phase gazeuse, rendant des études expérimentales plus simples. Enfin, la molécule de benzène représente l'élément de base de la construction des molécules HAPs, son étude est donc importante pour permettre l'extension à ces molécules particulièrement intéressantes pour leurs implications dans divers domaines de la physique comme l'électronique moléculaire<sup>94</sup> ou l'astrochimie<sup>95</sup>. Pour nos calculs, la géométrie de l'état fondamental de la molécule de benzène a été obtenue avec la fonctionnelle B3LYP<sup>96</sup> pour la base cc-pVDZ<sup>97</sup> à l'aide du logiciel Gaussian<sup>98</sup>. Cette géométrie est en bon accord avec les distances interatomiques observées expérimentalement<sup>99</sup>. La structure électronique de la molécule de benzène est :



Le spectre d'ionisation de la molécule de benzène obtenu pour cette géométrie avec la méthode nd-ADC(3) et la base cc-pVDZ est présenté en Fig. 1.3 (voir une étude précédente sur la molécule de benzène<sup>100</sup>). Sur ce spectre chaque pic représente un état propre cationique du système. La position du premier pic nous donne donc accès au potentielle d'ionisation de la molécule étudiée. La hauteur de chaque pic représente sa partie 1h. Ainsi un pic de hauteur proche de un correspond à un état de nature

principalement mono-électronique (1h), à l'inverse un état dont la valeur est faible est un état de nature multi-électronique (2h-1p). L'opérateur de photoémission étant mono-électronique, la partie 1h de l'état peut être considérée comme sa force d'oscillateur. Ainsi ce spectre peut être comparé à un spectre d'émission d'électron. Les spectres d'ionisation ADC peuvent donc être comparés, par exemple, à des spectres synchrotron. En effet l'ionisation d'un système par un photon d'énergie donnée va permettre la population de tous les états possédant une énergie inférieure, l'importance de la population de chaque état dépendant de sa partie 1h.

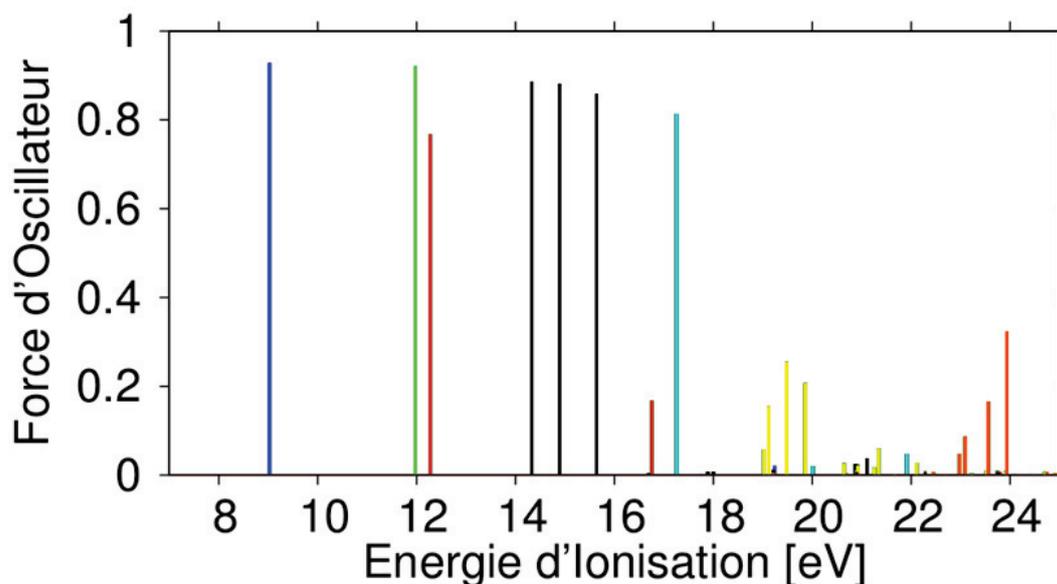


Figure 1.3 Spectre d'ionisation de la molécule de benzène calculé avec la méthode nd-ADC(3) avec la base cc-pVDZ et à la géométrie d'équilibre. Les contributions des orbitales  $1e_{1g}$ ,  $3e_{2g}$ ,  $1a_{2u}$ ,  $3a_{1g}$ ,  $2e_{2g}$  et  $2e_{1u}$  sont représentées en bleu, vert, rouge, cyan ; jaune et orange respectivement. En noir sont représentés les états  $2b_{1u}$ ,  $1b_{2u}$  et  $3e_{1u}$ .

On constate que l'on peut séparer le spectre obtenu en deux régions distinctes. Une première région comprise entre 8 eV et 18 eV, composée principalement d'états électroniques de type 1h où les effets multi-électroniques restent faibles en moyenne. L'utilisation d'une méthode de type Outer Valence Green Function (OVGF) aurait donc été satisfaisante. La deuxième région, correspondant à des énergies d'ionisation supérieures à 18 eV, est à l'inverse constituée majoritairement d'états à caractère multi-électronique important (possédant une forte contribution 2h1p). Ici, nous constatons que nous sommes dans le cas de la brisure de la vision en termes d'orbitales moléculaires<sup>101</sup>. Un calcul de type OVGF n'aurait pas été satisfaisant. Toutefois, on note une structure présente dans la première région qui attire notre attention. Il s'agit de l'état principal à 12.30 eV ainsi que son état *shake-up* distant à 16.72 eV (représenté en rouge sur la figure). La partie 1h de ces deux états est l'orbitale  $\pi 1a_{2u}$  (voir Fig. 1.4-d). On observe que des états à forts caractères multi-électroniques peuvent se trouver dans une zone d'énergie dominée par des états mono-électroniques. Ceci prouve qu'il n'est pas possible d'avoir une séparation nette entre une zone peuplée d'états mono-électroniques et une zone peuplée d'états multi-électroniques. L'état *shake-up* à 16.72 eV, ayant un caractère majoritairement multi-électronique (2h1p), n'aurait pas pu être observé grâce à une théorie non explicitement multi-électronique, il faut donc être prudent quant à l'exclusion de la possibilité d'effets multi-électroniques pour des énergies d'ionisation qui peuvent paraître faibles pour une molécule donnée. La structure état principal - *shake-up* observée est caractérisée par un écart en énergie important de 4.42 eV. Un tel écart donne la possibilité d'obtenir une dynamique de migration de charges corrélées extrêmement rapide, l'étude des migrations de charges corrélées pour la molécule de benzène est donc particulièrement prometteuse.

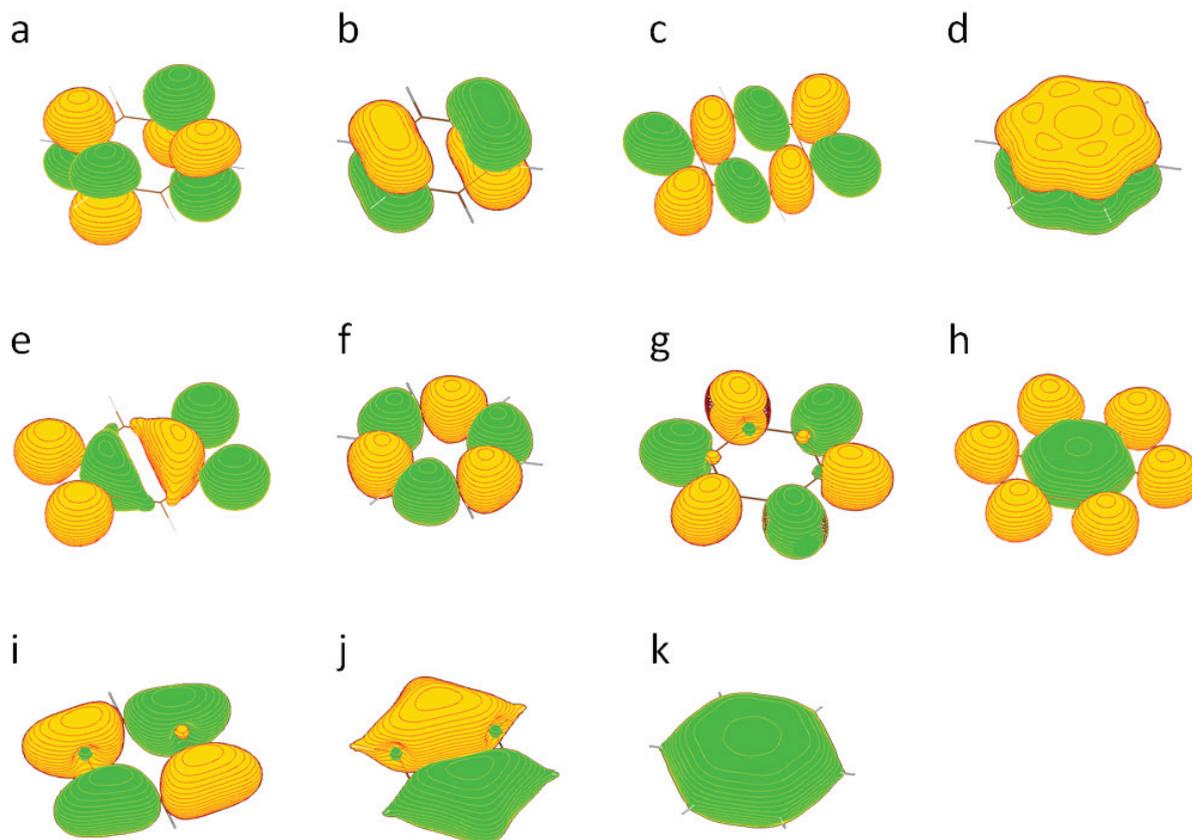


Figure 1.4 : Orbitales Hartree-Fock pour une isosurface de 0,005 a. u. (la couleur verte correspond à une isosurface positive, la couleur jaune correspond à une isosurface négative) de la molécule de benzène de la LUMO (a),  $1e_{1g}$  (b),  $3e_{2g}$  (c),  $1a_{2u}$  (d),  $3e_{1u}$  (e),  $1b_{2u}$  (f),  $2b_{1u}$  (g),  $3a_{1g}$  (h),  $2e_{2g}$  (i),  $2e_{1u}$  (j) et  $2a_{1g}$  (k).

### 1.4.1.2 Étude des migrations de charges corrélées

Comme présenté précédemment, le calcul du spectre d'ionisation d'une molécule, donc l'obtention des états propres cationiques de cette molécule, permet le calcul des dynamiques de migrations de charges corrélées. Nous avons réalisé la propagation de trous pour la molécule de benzène après le retrait initial de chaque orbitale Hartree-Fock. L'état initial propagé est donc un états dans lequel le trou est intégralement présent dans

une seule orbitale Hartree-Fock. Ce calcul est réalisé dans le cadre de l'approximation de l'ionisation soudaine, le trou initialement créé étant donc exactement l'orbitale Hartree-Fock considéré. Nous allons d'abord mettre en évidence les migrations de charges corrélées typiques obtenues pour les deux zones définies au paragraphe précédent puis nous reviendrons sur la structure état principal-*shake-up* particulièrement intéressante identifiée. L'ionisation des premières orbitales ne mène à aucune dynamique notable (voir Fig. 1.5 a et b pour les orbitales Homo  $1e_{1g}$  et Homo-1  $3e_{2g}$ ). Lorsque l'énergie d'ionisation augmente mais reste dans la région majoritairement 1h, on constate de légères oscillations de la population de trous de l'orbitale initialement créée mais la dynamique reste globalement faible (voir Fig. 1.5 c pour l'orbitale  $3a_{1g}$ ). Lorsque nous augmentons encore l'énergie, nous arrivons dans la zone majoritairement multi-électronique. Dans cette zone, l'ionisation d'une orbitale Hartree-Fock particulière va mener à une forte dynamique électronique. Pour ces orbitales, la dynamique va consister en une oscillation de charges avec une période de l'ordre de 10 fs (voir Fig. 1.5 e et f pour les orbitales  $2e_{2g}$  et  $2e_{1u}$ ). Enfin, pour une énergie encore supérieure, aucun état de force d'oscillateur significative ne peut être identifié, il s'agit d'une brisure de la vision en termes d'orbitales moléculaires. Dans ce cas, la population de trous, initialement présente dans l'orbitale ionisée, se transfère extrêmement rapidement (environ 1 fs) vers un grand nombre d'orbitales différentes menant à une dynamique électronique extrêmement complexe. Nous aimerions souligner une dynamique apparente pour l'intégralité des propagations : il s'agit d'une variation brutale de la population de trous de l'orbitale initialement ionisée sur un temps de l'ordre de 50 as. Il s'agit d'un mécanisme universel de réponse au retrait d'un électron (création d'un trou de Fermi), ce temps correspond donc au temps caractéristique de réponse des électrons vis-à-vis d'une perturbation instantanée. À ce titre, il constitue la limite basse du temps nécessaire à un système électronique pour s'adapter, dans le cas étudié, à une modification de la densité électronique corrélée. On peut donc le considérer comme un temps caractéristique de la corrélation électronique<sup>102</sup>.

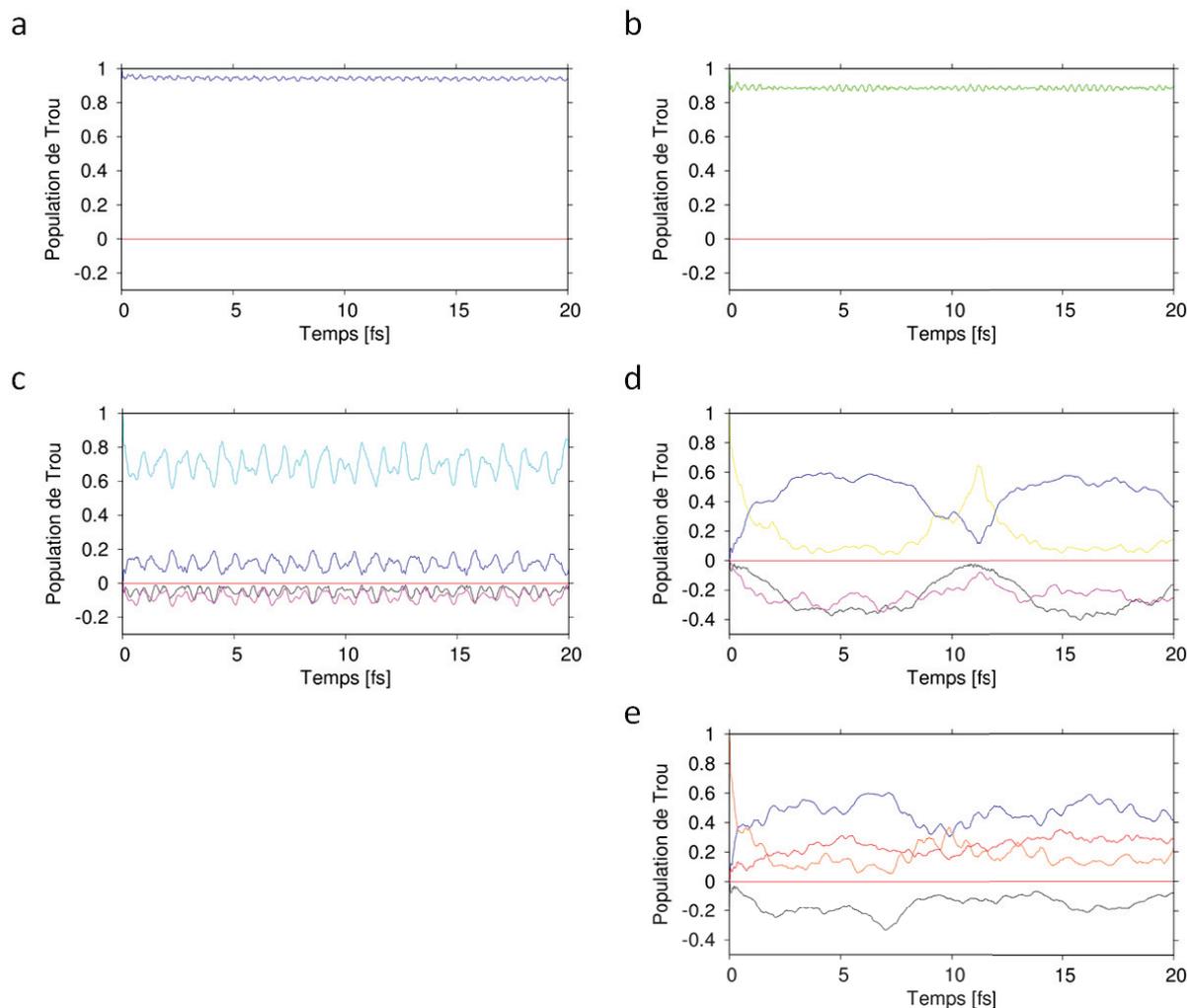


Figure 1.5. Population de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine des orbitales  $1e_{1g}$  (a),  $3e_{2g}$  (b),  $3a_{1g}$  (c),  $2e_{2g}$  (d) et  $2e_{1u}$  (e). Les valeurs supérieures à 1 représente un trou dans une orbitale de valence du système. Les valeur inférieures à 1 représente un électron dans une orbitale virtuelle. Le code couleur est le même que pour la représentation du spectre d'ionisation. La contribution de l'orbitale LUMO est présentée en violet.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'ionisation de l'orbitale  $1a_{2u}^{103}$ . La dynamique résultante de cette ionisation est représentée dans la Fig. 1.6 a. La partie 2h1p principale de l'état *shake-up* à 4.42 eV étant  $(1e_{1g})^{-2}(1e_{2u})^1$ , la dynamique consiste en une

excitation HOMO - LUMO périodique . La période, fixée par l'écart en énergie entre les deux états, étant de 935 as. On remarque que la distribution spatiale du trou et de sa dynamique est particulièrement intéressante. Cette dynamique correspond à une « respiration » de la charge (trou) attoseconde entre le cycle carboné et les atomes d'hydrogène. La densité diminue et augmente sur ces atomes périodiquement à l'échelle attoseconde.

Comme expliqué précédemment, le mécanisme de migrations de charges corrélées n'a jamais été observé expérimentalement. Les raisons à cela ne sont pas uniquement dues à des difficultés expérimentales mais également à des raisons fondamentales. Un point important est que le couplage entre la dynamique de migration de charges corrélées et la dynamique nucléaire tend à faire disparaître la première par perte de cohérence entre les états propres cationiques. L'autre point important est l'impacte de la géométrie des molécules, en particulier dans le cas de la présence de différents conformères, qui a été étudié par A. I. Kuleff et al. pour la molécule de glycine<sup>104</sup>. Le changement important de dynamique de migrations de charges corrélées, observé en fonction des conformères, confirme le fait que les degrés de libertés nucléaires tendent à faire disparaître les dynamiques de migrations de charges corrélées. Il est donc primordial d'identifier un phénomène de migrations de charges corrélées suffisamment rapide pour être observé avant l'entrée en action de la dynamique nucléaire, tout en restant dans une gamme de temps observable expérimentalement. À ce titre, la dynamique observée pour le benzène semble idéale car à la limite des possibilités expérimentales actuelles en termes de résolution temporelle. Le second point correspond à la possibilité d'avoir une observable expérimentale. L'oscillation de la densité de trous sur l'atome d'hydrogène semble prometteuse (voir Fig. 1.6 b) puisqu'elle peut mener à une modulation de la fragmentation de la molécule par perte d'hydrogène. Le fait qu'il n'y ait que des états mono-électroniques pour des énergies inférieures à celle de l'état *shake-up* à 16.72 eV rend possible l'isolation de la dynamique qui ne sera pas masquée par d'autres dynamiques de migrations de charges induite par la corrélation électronique. Cette dynamique se caractérise par une superposition entre des orbitales de symétrie  $\pi$ . L'effet de respiration provient de deux effets conjoints : la population d'électrons dans l'orbitale LUMO ainsi que la faible

contribution d'orbitales Sigma à l'état principal (provenant des orbitales  $3e_{2g}$  et  $3e_{1u}$ ) Un résumé schématique des orbitale impliqué est présenté en figure 1.7.

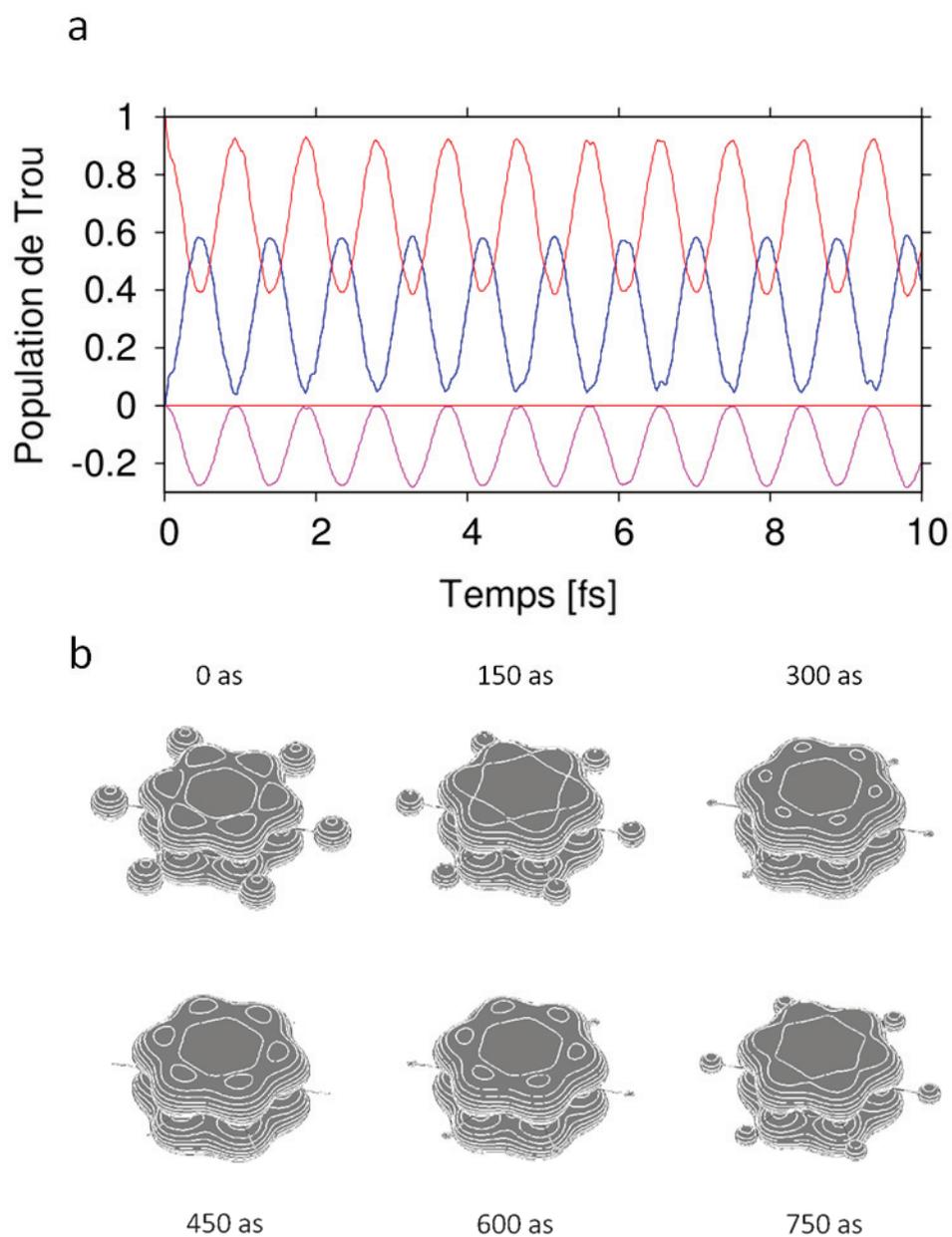


Figure 1.6.<sup>103</sup> Population de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $1a_u$ . Le code couleur est le même que pour la représentation du spectre d'ionisation. La contribution de l'orbitale LUMO est présentée en violet. Évolution temporelle de la densité de trous pour cette dynamique.

Il faut toutefois, considérer l'effet d'une impulsion à large spectre utilisée dans les expériences (et correspondant à l'approximation d'ionisation soudaine utilisé). Ces impulsions peuvent créer des superpositions d'états 1h et engendrer des dynamiques. Cette dynamique de type paquet d'onde pourrait donc être masquée par une dynamique de trous provenant de la superposition cohérente d'états 1h compris dans la zone d'énergie sondée possédant ces mêmes caractéristiques. Il s'agit des orbitales HOMO-1 à HOMO-6. Cette superposition peut être induite par l'impulsion ionisante de large spectre. La superposition d'orbitales de même symétrie ne mènera pas à une dynamique de charges similaire à celle induite par la corrélation électronique. À ce titre, seule la superposition des états impliqués dans la dynamique de charges corrélées avec les orbitales HOMO-1, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5 et HOMO-6 pourrait mener à une dynamique proche de la dynamique de trou corrélées étudié. La superposition de l'état principal à 12.30 eV avec ces orbitales mènerait à des dynamiques de périodes 12.92 fs, 2.05 fs, 1.60 fs, 1.24 fs et 0.83 fs. La superposition du satellite à 16.72 eV avec ces états conduirait à des dynamiques de périodes de 0.87 fs, 1.72 fs, 2.24 fs, 3.79 fs et 7.66 fs. Il apparaît des dynamiques lentes qui ne gêneront pas l'observation de la dynamique recherchée. Cependant, des dynamiques d'une période proche de celle recherchée existent. Un contrôle du spectre de l'impulsion UVX pourrait permettre de limiter, voire empêcher la population des orbitales HOMO-1 ou HOMO-6. Cela supprimerait certaines des dynamiques rapides. En particulier, la non population de l'orbitale HOMO-1 ferait que seules des dynamiques impliquant l'état satellite seraient sub-femtoseconde. L'observation d'une dynamique aussi rapide à une fréquence donnée serait donc la preuve de la population d'un état satellite. La présence d'un seul état au fort potentiel multi-électronique induit que les orbitales virtuelles et, dans notre cas, l'orbitale HOMO ne pourront être fortement peuplées que par cet état. L'étude des spectres de photoélectrons pourrait donner accès à la population de cette orbitale et, de fait, la population de l'état satellite.

Il est maintenant nécessaire de connaître l'effet de la dynamique nucléaire sur cette dynamique électronique et, en particulier, de connaître son échelle de temps.

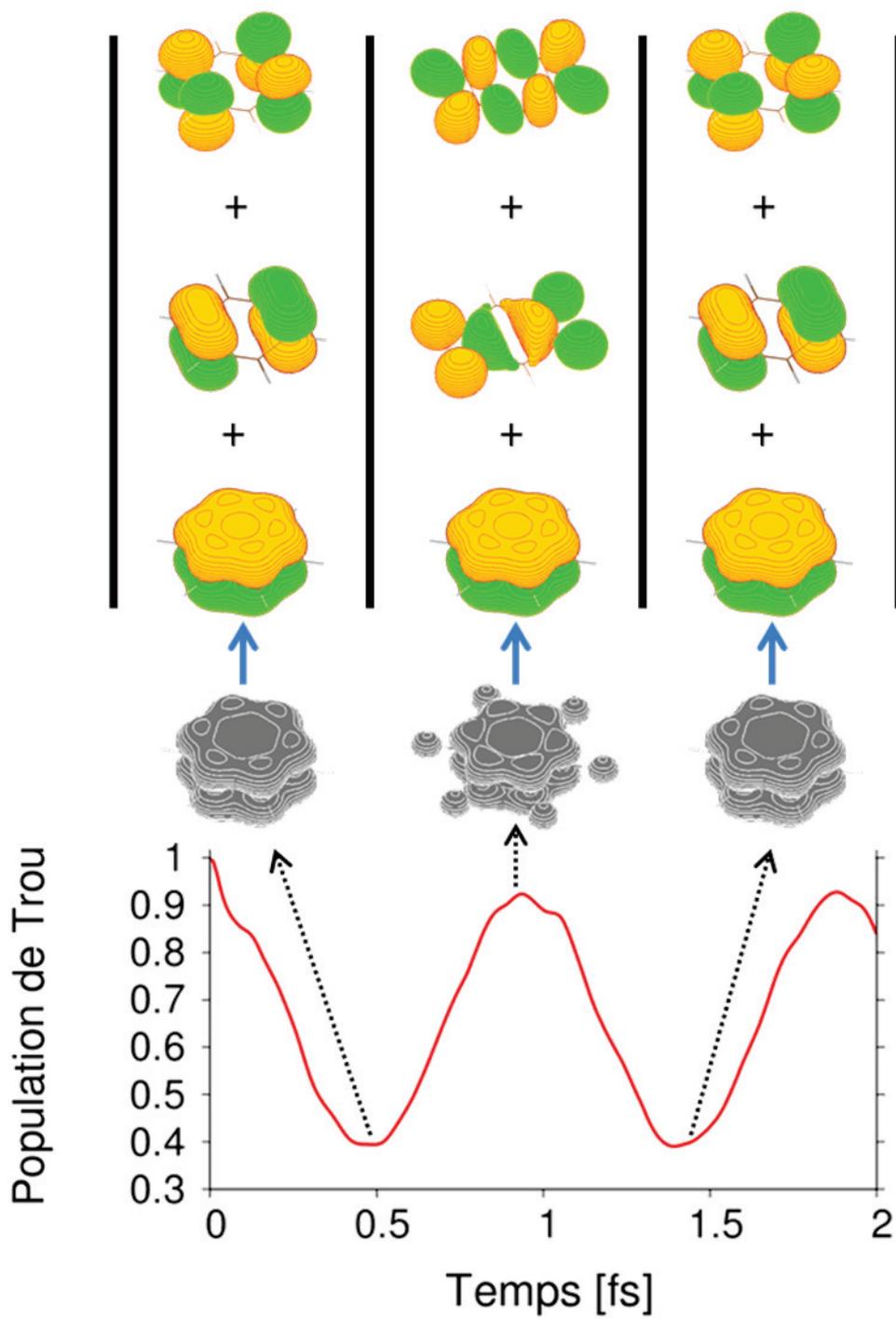


Figure 1.7.  
 Représentation schématique des orbitales impliqués dans la dynamique de « respiration » du benzène.

## 1.4.2 Étude de l'impact des vibrations nucléaires

### 1.4.2.1 Étude du spectre ADC en fonction des vibrations nucléaires

Les modes de vibrations propres d'une molécule permettent de modéliser sa dynamique nucléaire. Donc la première information à obtenir est l'impact des modes de vibrations nucléaires sur le spectre d'ionisation de la molécule. Dans notre cas, si les modes de vibrations nucléaires conduisent à des changements importants de la structure « état principal - *shake-up* » qui nous intéresse, la dynamique risque d'être rapidement brouillée par les vibrations nucléaires. Les modes propres de vibrations de la molécule de benzène ont été obtenus en DFT au niveau B3LYP/cc-pVDZ avec le logiciel Gaussian. Ils sont en bon accord avec les observations expérimentales<sup>105</sup>. La molécule de benzène possède 20 modes de vibration dont 10 dégénérés (au total 30 modes). Le calcul des spectres d'ionisation de la molécule de benzène pour chaque mode propre de vibration, pour des déformations de  $0.1q_i$ ,  $0.2q_i$ ,  $0.3q_i$  et  $0.4q_i$  ( $q_i$  représente la coordonnée propre associée au mode  $i$ ) a été réalisé. La valeur de  $0.4q_i$  représente la valeur maximale pour laquelle la molécule demeure à couche fermée pour tous les modes de vibrations. Nous avons pu séparer les modes de vibration en 3 catégories en fonction de leur impact sur le spectre d'ionisation du benzène et, donc, sur la migration de charges corrélées que nous souhaitons étudier. Cette classification est résumée dans la Table 1.1.

a)

Symétrie	Freq [cm <sup>-1</sup> ]	Période [fs]	Nature
b <sub>2g</sub>	723	46.14	Déformation de l'anneau
e <sub>2g</sub>	1646	20.27	Étirement de l'anneau
e <sub>2u</sub>	414	80.57	Déformation de l'anneau
e <sub>2u</sub>	987	33.80	Pliage CH et déformation de l'anneau

b)

Symétrie	Freq [cm <sup>-1</sup> ]	Période [fs]	Nature
b <sub>2u</sub>	1358	24.56	Étirement de l'anneau

c)

Symétrie	Freq [cm <sup>-1</sup> ]	Période [fs]	Nature
a <sub>1g</sub>	1020	32.70	Étirement de l'anneau
a <sub>1g</sub>	3202	10.42	Étirement CH
a <sub>2g</sub>	1365	24.44	Pliage CH
a <sub>2u</sub>	690	48.34	Pliage CH
b <sub>1u</sub>	1014	32.90	Déformation de l'anneau
b <sub>1u</sub>	3164	10.54	Étirement CH
b <sub>2g</sub>	1022	32.64	Pliage CH
b <sub>2u</sub>	1163	28.68	Pliage CH
e <sub>1g</sub>	866	38.52	Pliage CH
e <sub>1u</sub>	1060	31.47	Pliage CH
e <sub>1u</sub>	1507	22.13	Étirement et déformation de l'anneau
e <sub>1u</sub>	3191	10.45	Étirement CH
e <sub>2g</sub>	618	53.97	Déformation de l'anneau
e <sub>2g</sub>	1187	28.10	Pliage CH
e <sub>2g</sub>	3175	10.51	Étirement CH

*Table 1.1*

*Classification des modes normaux comme expliqué dans le texte :*

*a) catégorie 1, modes de vibrations menant à un changement important de la structure*

*étudiée. b) catégorie 2, mode de vibration menant à une structure de type 1h. c) catégorie*

*3, modes de vibrations ne menant à aucun changement significatif de la structure étudiée.*

La première catégorie est constituée des modes de vibrations menant à un changement notable du spectre d'ionisation. Deux types de changements ont été observés, l'apparition de « *hole mixing* » menant à la fragmentation de l'état satellite ou la fragmentation de l'état principal. La première modification mène à la modulation de la dynamique entre deux fréquences principales (état principal - *shake-up* 1 et état principal - *shake-up* 2, la contribution de *shake-up* 1 - *shake-up* 2 étant présente mais beaucoup plus faible) conduisant à la disparition de la dynamique en environ 5 fs. La seconde mène à un changement complet de la dynamique puisque la dynamique principale provient maintenant de la superposition état principal 1 - état principal 2, conduisant à une dynamique beaucoup plus lente de l'ordre de 12 fs (Voir Fig. 1.8 a et b).

La seconde catégorie, comporte uniquement le mode  $B_{2u}$  à  $1358\text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond à un cas où le changement de géométrie a pour conséquence la diminution de la force d'oscillateur de l'état satellite. Cette diminution, qui rapproche de plus en plus la structure qui nous intéresse en un simple état  $1h$ , supprime toute dynamique (voir Fig. 1.8. c).

La dernière catégorie est constituée des modes de vibrations conservant la structure état principal – *shake-up*. Ces modes ont pour effet de modifier légèrement l'écart en énergie entre les deux états, menant à une modification de la période d'oscillation (Voir Fig. 1.8 d).

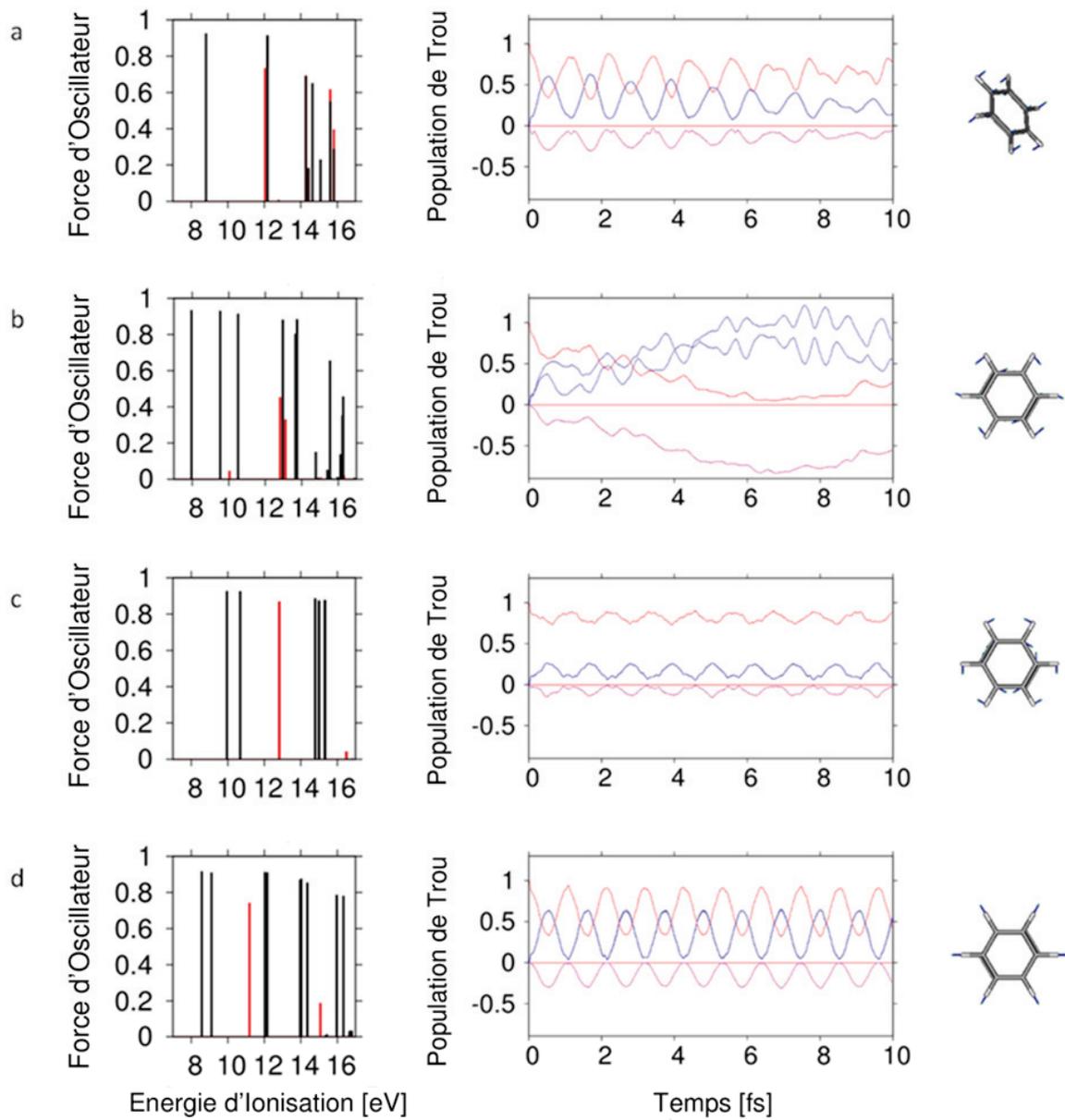


Figure 1.8<sup>103</sup> : Spectre d'ionisation de la molécule de benzène obtenu avec la méthode *nd-ADC(3)* pour un déplacement de  $0,4 q_i$  pour quatre modes normaux de vibrations (montré à droite) et la population de trous dépendante du temps correspondante. Les modes normaux montrés sont (a)  $b_{2g}$  à  $723 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $e_{2g}$  à  $1646 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $b_{2u}$  à  $1358 \text{ cm}^{-1}$ , et (d)  $a_{2g}$  à  $1365 \text{ cm}^{-1}$ . Le code couleur est le même que celui de la figure 1.1.

Analysons maintenant en détail l'impact des modes de vibrations de ces 3 catégories sur la dynamique que nous souhaitons observer. Les modes appartenant à la première catégorie vont avoir tendance à brouiller la dynamique et ce pour des temps courts, rendant difficile l'observation expérimentale. Le mode de vibration appartenant à la seconde catégorie va avoir tendance à réduire l'amplitude de la dynamique mais il ne va pas la détruire. Enfin, les modes appartenant à la troisième catégorie vont seulement induire un faible déphasage. Une étude détaillée pour une déformation de  $0.4q_i$  suivant chaque mode montre que le changement de période par rapport à la période de la géométrie d'équilibre est compris entre 3 et 131 as, avec une moyenne d'environ 41 as, ce qui représente une variation d'environ 4% de la période d'oscillation par rapport à celle de la géométrie d'équilibre. On constate donc que sur les 20 modes seulement 5 tendent à faire disparaître la dynamique. Il apparaît que seul des modes induisant un étirement ou une déformation de l'anneau de carbone ont cet effet. En effet, 5 des 9 modes de ce type induisent une modification de la nature de la structure observée. A l'inverse, l'intégralité des modes localisés sur les liaisons CH (étirement ou pliage CH) ne conduisent pas à une modification de la structure observée, mais uniquement à une légère modification de la position en énergie de l'état principal et de son shake-up. Il est donc maintenant nécessaire de simuler l'effet simultané de tous les modes de vibrations.

### **1.4.2.2 Étude des migrations de charges corrélées en fonction des vibrations nucléaires**

Le calcul simultané quantique de la dynamique multi-électronique et de la dynamique nucléaire pour un système comme le benzène n'est malheureusement pas réalisable avec les capacités de calculs actuels, en revanche le traitement classique des noyaux (calcul Ehrenfest) a été proposé par M. Robb et ces collaborateurs<sup>106 107</sup> dans le cadre de l'étude des transferts de charges. Nous avons donc réalisé un calcul modèle basé sur la distribution de Boltzmann, pour une température vibrationnelle initiale élevée de 3000 K, pour représenter une molécule excitée et étudier dans un cas extrême,

l'influence des déformations nucléaires. La population de chaque mode de vibration a été déterminée par la distribution de Boltzmann, cette population ayant ensuite permis, grâce à la connaissance de la constante de raideur, de déterminer la déformation maximale. Pour cette température, seuls 11 modes possédaient une amplitude de déformation maximale supérieure à  $0.05 q_i$ , et aucun ne présentait une déformation maximale supérieure à  $0.25 q_i$ . Le résultat du moyennage réalisé peut être observé sur la Fig 1.9.

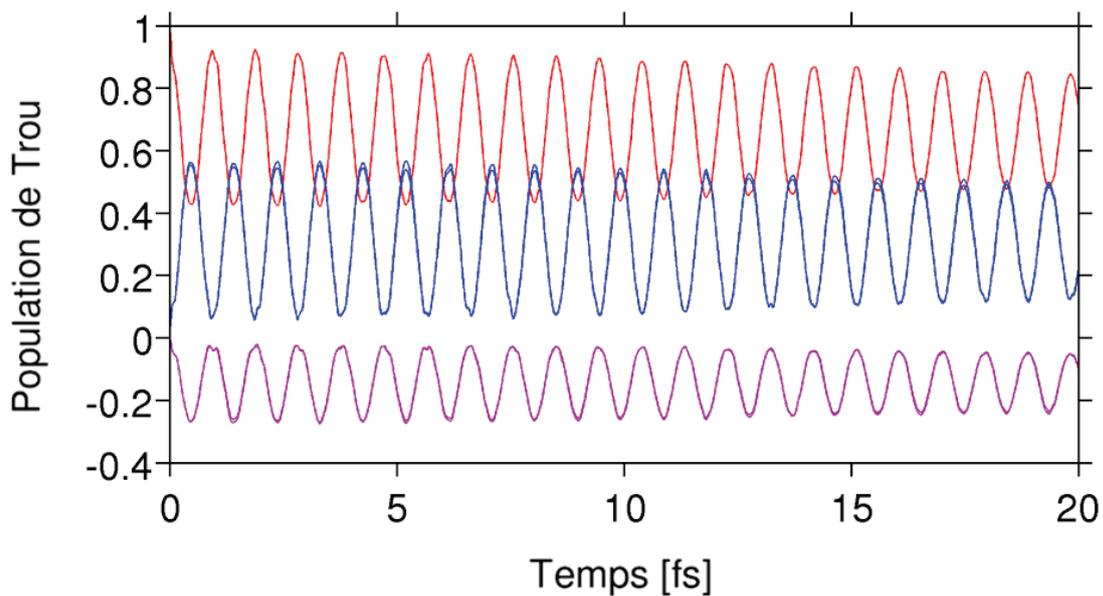


Figure 1.9<sup>103</sup> : Dynamique de migrations de charges corrélées moyennée sur 30 modes normaux (les couleurs sont les mêmes que pour la figure 1.1). La contribution de chaque mode est obtenue statistiquement pour une température de 3000 K.

On constate que la dynamique de charges survit pendant plus de 20 fs. Il faut rappeler ici qu'il s'agit d'une moyenne réalisée sur une distribution de géométries fixes, nous n'avons donc pas pris en compte les couplages non-adiabatiques entre états électroniques induits par la dynamique nucléaire ayant lieu au niveau des intersections coniques. Nous avons cherché à représenter la présence de différente géométrie dans l'expérience, que l'on peut associer à la délocalisation nucléaire de la molécule, notamment les molécules étant générées avec une température fini non nulle. Les périodes de vibration sont données en table 1.1 et montrent des temps tous supérieurs à 10 fs. Au cours de la dynamique de propagation de charge, on peut considérer que

l'approximation de géométrie fixe est acceptable sur des temps de l'ordre de quelques femtosecondes. Cependant les couplages vibronique peuvent conduire à la disparition de la dynamique en permettant la relaxation des «états impliqués, et ce sur des temps pouvant être inférieur aux périodes de vibration les plus courtes du système (un oscillation complète n'est pas nécessaire à la relaxation). Nous devons donc connaître les temps de relaxation par coulage vibronique afin de savoir sur qu'elle plage temporelle notre modèle est valide. Une étude de ces dynamiques a été réalisée sur la base du couplage vibronique linéaire<sup>108</sup>, la propagation ayant été effectuée avec l'algorithme Multi Configuration Time Dependent Hartree (MCTDH<sup>109 110 111 112</sup> voir chapitre 2). Cette étude a montré que le temps typique de relaxation des premiers états 1h du benzène était de l'ordre de la dizaine de femtoseconde. C'est le cas, en particulier, de l'état principal à 12.30 eV impliqué dans la dynamique de migration de charges induite par la corrélation étudiée. Ceci nous permet d'affirmer que la dynamique de migrations de charges corrélées au sein de la molécule de benzène résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1a_{2u}$  survie aux vibrations nucléaires pour une durée d'au moins 10 fs, ce qui représente 10 périodes d'oscillations. L'observation expérimentale semble donc réalisable. La dernière difficulté consiste à trouver une observable expérimentale adaptée.

### 1.4.3 Faisabilité d'une expérience

Nous avons montré précédemment que la dynamique de migration de charges corrélées résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1a_{2u}$  de la molécule de benzène survivait suffisamment longtemps à la fois à la délocalisation nucléaire et aux couplages non-adiabatiques pour une observation expérimentale. Nous souhaitons maintenant discuter du type d'expériences permettant cette observation et, en particulier, du type d'observables expérimentales le plus adapté.

Une première observable expérimentale proposée par A. I. Kuleff<sup>113</sup> est l'observation des photons émis par l'oscillation de charges induite par la dynamique de

migrations de charges corrélées. En effet, une dynamique de migrations de charges corrélées peut être vue comme un dipôle oscillant, oscillations pouvant mener à une émission de photons. L'énergie des photons émis est fixée par la période de l'oscillation de charges. Notre cas est idéal pour ce type d'étude puisque une seule fréquence est présente menant à un spectre simple (un seul pic élargi par la vibration nucléaire comme montré précédemment venant de migration de charges corrélées plus les pics provenant de la superposition d'états 1h par l'impulsion à large spectre). Nous avons montré précédemment que les états impliqués dans cette dynamique ainsi que les autres états peuplés par l'impulsion à large spectre relaxait par couplage vibronique sur des échelles de temps bien plus courte que les relaxations par fluorescence (typiquement  $10^{-9}$  s). Il n'y aurait donc pas d'ambiguïté quand à l'attribution de la source du signal observé. De telles expériences peuvent être réalisées avec les capacités expérimentales actuelles et pourrait ainsi mener à la preuve expérimentale de l'existence du mécanisme de migrations de charges induite par la corrélation électronique. Ceci serait plus simple à réaliser (en ce qui concerne les contraintes laser) que les expériences de type pompe-sonde couramment utilisées, car elles ne nécessitent que la population des états participant à la dynamique, il n'y aurait donc pas besoin de seconde impulsion pompe pour observer la dynamique. De plus la détection serait simplifiée car la gamme de photon émis (visible/UV) est différente de la gamme d'excitation (UVX). Cependant ce type d'expériences ne nous permettrait évidemment pas de résoudre de manière temporelle la dynamique contrairement aux expériences pompe-sonde mais simplement de mettre en évidence la dynamique attoseconde de migration de charge corrélées.

Nous proposons donc de réaliser une expérience de type pompe-sonde. La pompe, une impulsion UVX pouvant être plus courte que  $100 \text{ as}^{12}$ , est plus courte que la période d'oscillation que nous souhaitons mesurer, justifiant l'utilisation de l'approximation d'ionisation soudaine dans notre approche théorique. Cette impulsion laser, d'une énergie maximale de 17 eV, peuplerait tous les états jusqu'à cette énergie, soit une série d'états 1h n'induisant pas de dynamique de migrations de charges corrélées, ainsi que les deux états responsables de la migration de charges corrélées que nous souhaitons observer. La seconde impulsion sonde servirait à obtenir une observable permettant l'observation de la

dynamique. Une première possibilité serait le suivi de la population des états HOMO-2 et LUMO par spectroscopie d'électrons (voir par exemple F. Remacle<sup>66</sup>). Ceci demeure actuellement extrêmement difficile. Nous proposons donc l'utilisation d'une observable expérimentale plus facile à mesurer, le taux de perte d'atome H induite par l'impulsion pompe. En effet, il a été montré que l'absorption multi-photonique de photon IR conduisait à une perte de H pour la molécule de benzène et que ce canal de relaxation était important<sup>114 115</sup>. La dynamique de migration de charges corrélées consistant en un mouvement de respiration au niveau des atomes H, il est attendu que cette dynamique induise une modulation du taux de perte de H<sup>116</sup>. Afin d'avoir une résolution temporelle suffisante, l'utilisation d'une impulsion IR courte (typiquement 5 fs) stabilisée en phase (CEP stable), permettant le confinement de l'excitation dans un demi cycle optique, est nécessaire (ceci est particulièrement efficace si la sonde agit de manière fortement multi-photonique). Ceci renforce encore les possibilités induites par le benzène puisque cette molécule offre la possibilité d'utiliser une observable expérimentale simple.

Nous avons, dans cette partie, montré les possibilités offertes par la molécule de benzène pour l'étude des migrations de charges corrélées. En particulier, une dynamique sub-femtoseconde de migration de charges corrélées survivant aux dynamiques nucléaires suffisamment longtemps pour permettre son observation expérimentale a été identifiée. Nous souhaitons maintenant étendre cette étude à des systèmes plus complexes possédant également des cycles aromatiques afin de connaître la possibilité de conserver cette dynamique. Dans la suite, nous présenterons l'étude menée dans ce cadre suivant deux caractéristiques. Nous souhaitons étudier l'évolution de la dynamique observée pour le benzène suivant la taille du système puis suivant « l'environnement ». Afin d'analyser l'évolution en fonction de la taille nous nous sommes intéressés à différents HAPs linéaires et planaires. En ce qui concerne « l'effet de l'environnement » l'étude de la molécule de phénylalanine a été abordée.

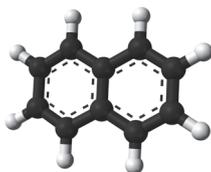
## 1.5 Étude des migrations de charges corrélées au sein des molécules HAPs

### 1.5.1 Étude des spectres ADC

L'étude précédente a montré l'importance des effets multi-électroniques pour la molécule de benzène, or la molécule de benzène représente l'élément de base des molécules HAPs. L'évolution des dynamiques de migration de charges corrélées en fonction de la taille du système est primordiale dans le cas de l'étude de systèmes complexes. Ces molécules sont particulièrement intéressantes car elles ont des répercussions dans plusieurs domaines de la physique. On peut citer l'astrochimie (ceci sera développé dans le chapitre 2) ou l'électronique moléculaire. Dans ce deuxième cas, la connaissance des dynamiques électroniques induites par l'interaction lumière-matière est primordiale. En particulier, la connaissance de la réponse du système à l'ionisation, donc les migrations de charges corrélées, est nécessaire. Nous allons donc étudier les spectres d'ionisation, dont les dynamiques de migration de charges corrélées découlent, pour une série de 4 HAPs, deux linéaires et deux planaires, le naphthalène, le tétracène, le pyrène et le coronène. Une étude des spectres d'ionisation de ces molécules peut également être trouvée dans les références<sup>117 118 119</sup>.

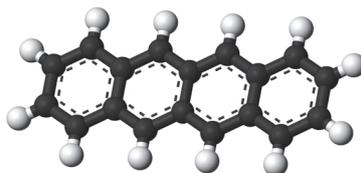
Les géométries d'équilibres des molécules de naphthalène ( $C_{10}H_8$ ), tétracène ( $C_{18}H_{12}$ ), pyrène ( $C_{16}H_{10}$ ) et coronène ( $C_{24}H_{12}$ ) ont été obtenues en DFT au niveau B3LYP/cc-pVDZ, et les spectres d'ionisation ont été obtenus au niveau nd-ADC(3)/cc-pVDZ pour le naphthalène, au niveau ADC(3)/6-31G pour le tétracène et le coronène, et au niveau ADC(3)/6-311G pour le pyrène. L'ensemble des molécules présentent une symétrie  $D_{2h}$  (bien que de symétrie  $D_{6h}$ , le coronène sera présenté en symétrie  $D_{2h}$  afin de simplifier les comparaisons), leur structure électronique est :

Naphtalène :



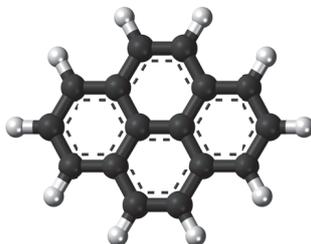
$$(\text{core})^{20}(4a_g)^2(3b_{2u})^2(4b_{1u})^2(5a_g)^2(3b_{3g})^2(4b_{2u})^2(5b_{1u})^2(6a_g)^2(4b_{3g})^2(5b_{2u})^2(7a_g)^2(6b_{1u})^2(8a_g)^2(6b_{2u})^2(5b_{3g})^2(7b_{1u})^2(1b_{3u})^2(7b_{2u})^2(6b_{3g})^2(9a_g)^2(1b_{1g})^2(1b_{2g})^2(2b_{3u})^2(1a_u)^2$$

Tétracène :



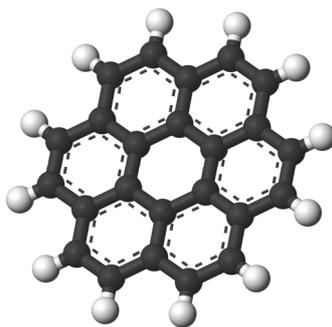
$$(\text{core})^{36}(6a_g)^2(5b_{2u})^2(7a_g)^2(6b_{1u})^2(6b_{2u})^2(5b_{3g})^2(8a_g)^2(7b_{1u})^2(6b_{3g})^2(7b_{2u})^2(8b_{1u})^2(9a_g)^2(10a_g)^2(8b_{2u})^2(7b_{3g})^2(11a_g)^2(9b_{2u})^2(9b_{1u})^2(10b_{2u})^2(10b_{1u})^2(8b_{3g})^2(12a_g)^2(13a_g)^2(11b_{1u})^2(9b_{3g})^2(10b_{3g})^2(11b_{2u})^2(12b_{2u})^2(1b_{3u})^2(12b_{1u})^2(1b_{1g})^2(14a_g)^2(11b_{3g})^2(13b_{2u})^2(15a_g)^2(2b_{3u})^2(1b_{2g})^2(2b_{1g})^2(1a_u)^2(2b_{2g})^2(3b_{3u})^2(2a_u)^2$$

Pyrène :



$$(\text{core})^{32}(6a_g)^2(6b_{1u})^2(4b_{2u})^2(7a_g)^2(4b_{3g})^2(8a_g)^2(7b_{1u})^2(5b_{2u})^2(5b_{3g})^2(9a_g)^2(8b_{1u})^2(6b_{2u})^2(9b_{1u})^2(10a_g)^2(6b_{3g})^2(7b_{2u})^2(11a_g)^2(10b_{1u})^2(12a_g)^2(7b_{3g})^2(8b_{2u})^2(13a_g)^2(1b_{3u})^2(11b_{1u})^2(9b_{2u})^2(8b_{3g})^2(12b_{1u})^2(10b_{2u})^2(1b_{2g})^2(14a_g)^2(1b_{1g})^2(9b_{3g})^2(2b_{3u})^2(1a_u)^2(3b_{3u})^2(2b_{2g})^2(2b_{1g})^2$$

Coronène :



$$\begin{aligned}
 &(\text{core})^{48}(8a_g)^2(8b_{1u})^2(6b_{2u})^2(9a_g)^2(6b_{3g})^2(10a_g)^2(7b_{2u})^2(9b_{1u})^2(10b_{1u})^2(8b_{2u})^2(11a_g)^2(7b_{3g})^2 \\
 &(11b_{1u})^2(9b_{2u})^2(12a_g)^2(8b_{3g})^2(13a_g)^2(9b_{3g})^2(12b_{1u})^2(13b_{1u})^2(10b_{2u})^2(11b_{2u})^2(14a_g)^2(15a_g)^2 \\
 &(10b_{3g})^2(14b_{1u})^2(12b_{2u})^2(16a_g)^2(11b_{3g})^2(17a_g)^2(15b_{1u})^2(13b_{2u})^2(14b_{2u})^2(1b_{3u})^2(18a_g)^2(12b_{3g})^2 \\
 &(13b_{3g})^2(16b_{1u})^2(1b_{1g})^2(1b_{2g})^2(15b_{2u})^2(17b_{1u})^2(16b_{2u})^2(19a_g)^2(14b_{3g})^2(1a_u)^2(2b_{3u})^2(3b_{3u})^2 \\
 &(2b_{1g})^2(2b_{2g})^2(3b_{1g})^2(3b_{2g})^2(2a_u)^2(4b_{3u})^2
 \end{aligned}$$

Les spectres d'ionisation des molécules naphthalène, tétracène, pyrène et coronène sont représentés en Fig. 1.10 a, b, c, et d respectivement. Les potentiels d'ionisation verticaux obtenus pour ces molécules sont de 7.81 eV, 6.10 eV, 7.39 eV et 6,67 eV. Ils sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de 8.14 eV, 6.97 eV, 7.43 eV et 7.29 eV ainsi qu'avec les calculs DFT donnant des valeurs de 7.89 eV, 6.55 eV, 7.14 eV et 7.08 eV<sup>120</sup>. Ces spectres partagent, avec celui de la molécule de benzène, de nombreuses similitudes bien qu'ils soient plus complexes. On peut, dans ce cas, définir trois zones. La première, caractérisée par une majorité d'états 1h. Une deuxième, caractérisée par d'importantes contributions des effets multi-électroniques mais dans laquelle on peut identifier des états principaux et des satellites. Enfin, une dernière zone dans laquelle la brisure de la vision en terme d'orbitales moléculaires est complète. Cette structure est typique des systèmes moléculaires complexes. Afin d'étudier l'évolution des spectres d'ionisation en fonction de la taille, nous allons définir ces zones pour l'ensemble des HAPs étudiés. La première zone est située entre 7 et 17 eV pour le naphthalène, 6 et 14.5 eV pour le tétracène, 7 et 15.5 eV pour le pyrène, 6 et 13 eV pour le coronène. La seconde zone a pour limite, en fonction de la molécule, 17 et 21 eV, 14.5 et 17 eV, 15.5 et 18 eV, 13 et 17 eV. La troisième zone correspond aux énergies supérieures à 21 eV, 17 eV, 18 eV et 17 eV respectivement. On constate un décalage de la première zone vers les

basses énergies lorsque la taille augmente. Ceci est principalement lié à la baisse du potentiel d'ionisation. Ce décalage est répercuté pour les deux autres zones et les effets multi-électroniques deviennent les plus forts pour des énergies de plus en plus faibles. Nous observons également une augmentation de la densité d'états en fonction de la taille directement liée à l'augmentation du nombre d'électrons dans le système. Ceci mène à une augmentation importante du nombre d'orbitales situées dans les zones à fort caractère multi-électroniques. En particulier, le nombre d'orbitales situées dans la troisième zone, là où la vision en termes d'orbitales moléculaires n'est plus valide, augmente fortement.

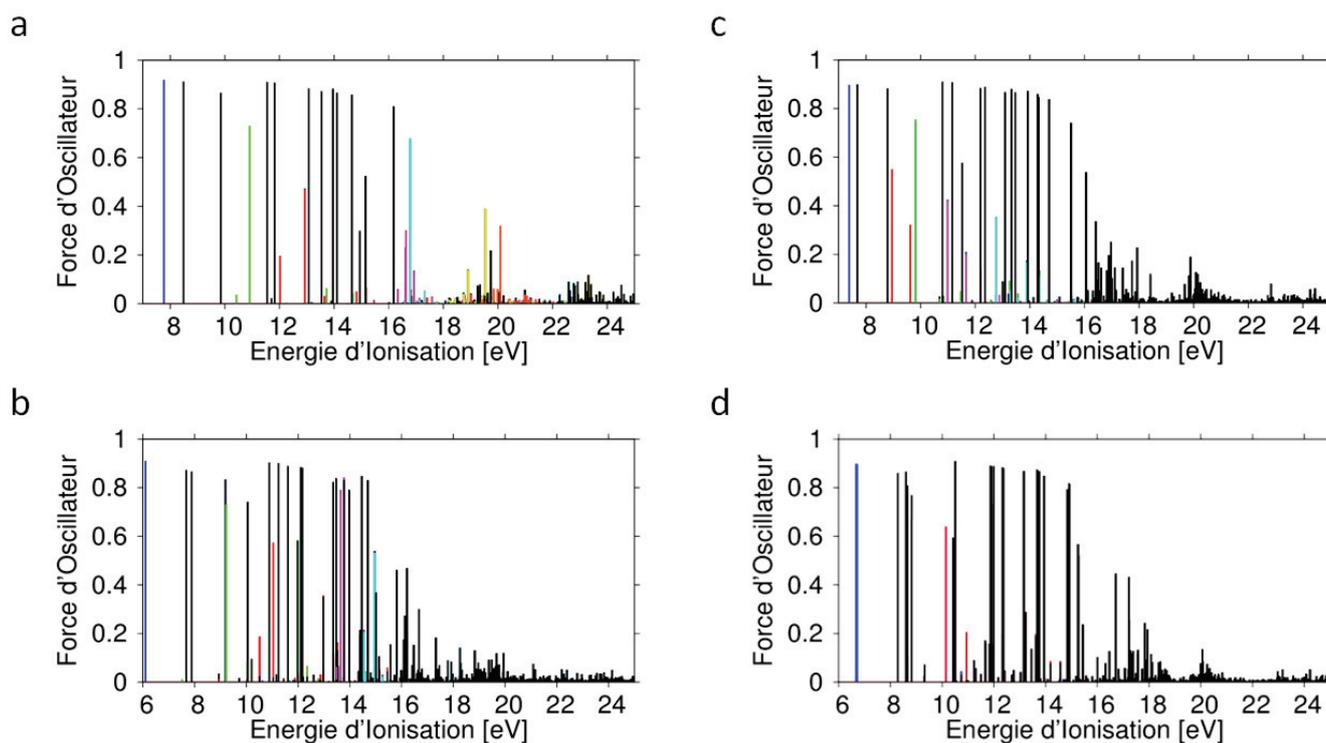


Figure 1.10 :

Spectre d'ionisation de la molécule naphthalène (a) obtenu au niveau  $nd\text{-ADC}(3)/cc\text{-pVDZ}$ .

La contribution des orbitales  $1a_u$  (HOMO),  $1b_{1g}$ ,  $1b_{3u}$ ,  $5b_{2u}$ ,  $4b_{3g}$ ,  $6a_g$  et  $4b_{2u}$  est respectivement représentée en bleu, vert, rouge, violet, cyan, jaune et orange.

Spectre d'ionisation de la molécule tétracène (b) obtenu au niveau  $nd\text{-ADC}(3)/6\text{-31G}$ . La

contribution des orbitales  $2a_u$  (HOMO),  $2b_{1g}$ ,  $2b_{3u}$ ,  $10b_{3g}$  et  $8b_{3g}$  est respectivement représentée en bleu, vert, rouge, violet et cyan.

Spectre d'ionisation de la molécule pyrène (c) obtenu au niveau  $nd\text{-ADC}(3)/6\text{-311G}$ . La

contribution des orbitales  $2b_{1g}$  (HOMO),  $1a_u$ ,  $2b_{3u}$ ,  $1b_{1g}$  et  $1b_{3u}$  est respectivement représentée en bleu, rouge, vert, violet et cyan.

Spectre d'ionisation de la molécule coronène (d) au niveau  $nd\text{-ADC}(3)/6\text{-31G}$ . La

contribution des orbitales HOMO (orbitales  $4b_{3u}$  et  $2a_u$  dégénéré) et  $3b_{3u}$  est respectivement représentée en bleu et rouge.

Nous souhaiterions maintenant nous intéresser à des structures particulières intéressantes présentes dans ces spectres pour l'étude des migrations de charges corrélées. Les orbitales mises en jeu dans ces transitions sont respectivement représentées en Fig. 1.11, 1.12, 1.13, et 1.14 pour le naphthalène, le tétracène, le pyrène et le coronène.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à trouver des structures proches de celles observées sur le benzène afin d'étudier la possibilité de survie de ce type de structures et, dans le cas d'une survie, étudier son évolution. Pour le naphthalène, une structure proche de celle observée pour le benzène provient de l'orbitale  $1b_{3u}$ , composée d'un état principal à 12.94 eV et d'un satellite à 12.03 eV. Les deux états présentent des forces d'oscillateur importantes (47.2 et 19.4) ce qui est prometteur quant à la migration de charges corrélées en résultant. De plus, l'orbitale  $1b_{3u}$  est de type  $\pi$  et présente de nombreux points communs avec l'orbitale  $1a_{2u}$  de la molécule de benzène. Dans le cas de la molécule tétracène, il s'agit de la structure résultant de l'ionisation de l'orbitale  $2b_{3u}$ , constituée d'un état principal à 11.04 eV et d'un satellite à 10.51 eV. L'orbitale  $1b_{3u}$ , bien que ressemblante avec l'orbitale du benzène, est située dans une zone profonde du spectre où la vision en orbitale moléculaire est brisée. La structure est donc très fragmentée, une dynamique rapide oscillante ne peut pas avoir lieu. Dans le cas de la molécule de pyrène, trois structures paraissent intéressantes dans ce cadre : la structure résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1a_u$  constituée d'un état principal à 8.95 eV ainsi que d'un satellite à 9.62 eV, la structure résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1b_{1g}$  constituée d'un état principal à 10.99 eV et de deux satellites situés à 11.66 eV et 12.20 eV et la structure résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1b_{3u}$  constituée d'un état principal à 12.77 eV et de trois satellites situés à 13.27 eV, 13.88 eV et 14.35 eV. Dans le cas du coronène, la structure ressemblante est pour l'orbitale  $3b_{3u}$  constituée d'un état principal à 10.15 eV ainsi que d'un satellite à 10.94 eV. L'étude des spectres nous montre que, en particulier pour les orbitales de symétrie  $b_{3u}$  ressemblant à l'orbitale  $a_u$  du benzène, des structures proches de celle observée pour le benzène existent.

D'autres orbitales mènent à des structures intéressantes et méritent d'être étudiées. Pour le naphthalène, il s'agit des orbitales  $1b_{1g}$ ,  $5b_{2u}$ ,  $4b_{3g}$ ,  $6a_g$ ,  $4b_{2u}$ . Pour le tétracène, des orbitales  $2b_{1g}$ ,  $1b_{2g}$ ,  $1b_{3u}$ ,  $10b_{3g}$  et  $8b_{3g}$ . Pour le pyrène, de l'orbitale  $2b_{3u}$ .

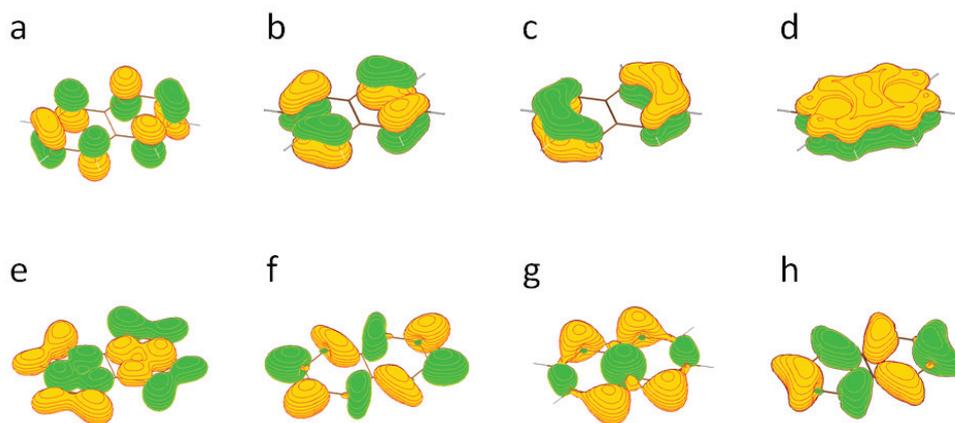


Figure 1.11 : Orbitales Hartree-Fock  $2b_{1g}$  (LUMO) (a),  $1a_u$  (HOMO) (b),  $1b_{1g}$  (c),  $1b_{3u}$  (d),  $5b_{2u}$  (e),  $4b_{3g}$  (f),  $6a_g$  (g) et  $4b_{2u}$  (h) de la molécule naphthalène.

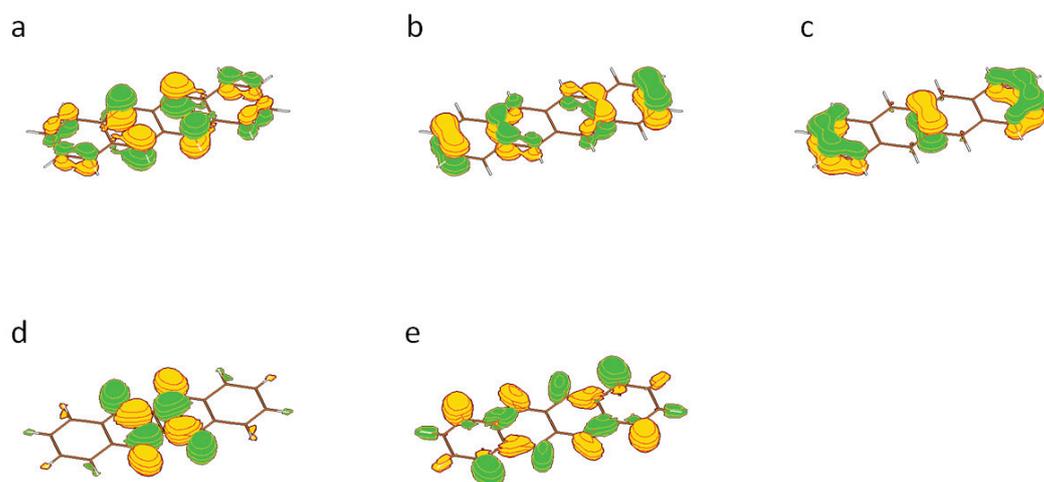


Figure 1.12 : Orbitales Hartree-Fock  $2a_u$  (HOMO) (a),  $2b_{1g}$  (b),  $2b_{3u}$  (c),  $10b_{3g}$  (d) et  $8b_{3g}$  (e) de la molécule tétracène.

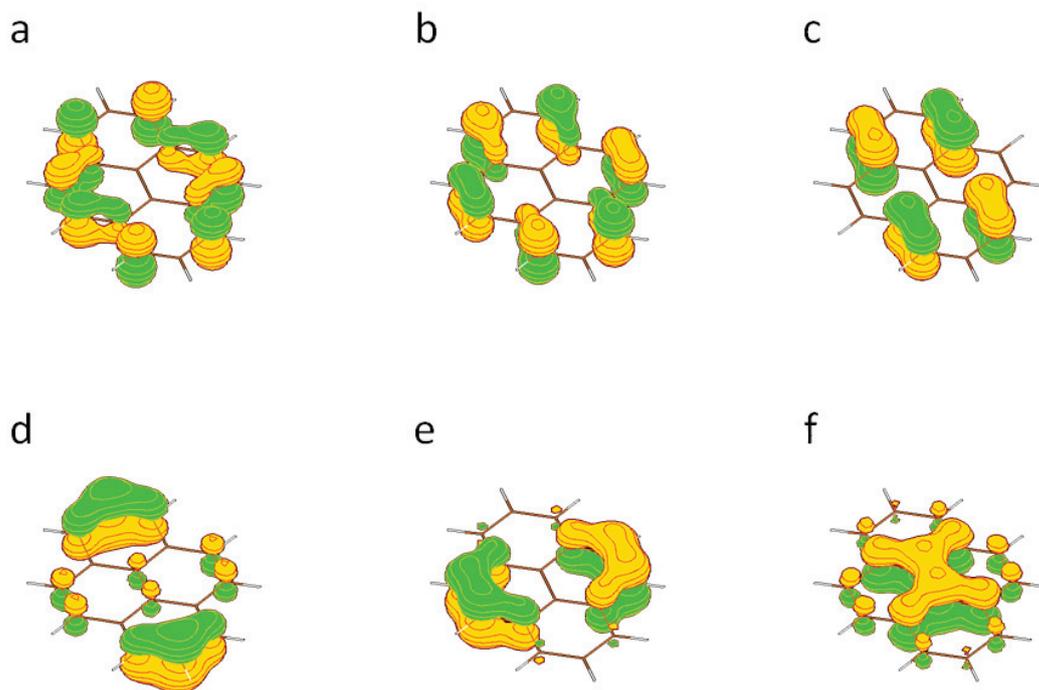


Figure 1.13 : Orbitales Hartree-Fock  $2a_u$  (LUMO) (a),  $2b_{1g}$  (HOMO) (b),  $1a_u$  (c),  $2b_{3u}$  (d),  $1b_{1g}$  (e) et  $1b_{3u}$  (f) de la molécule pyrène.

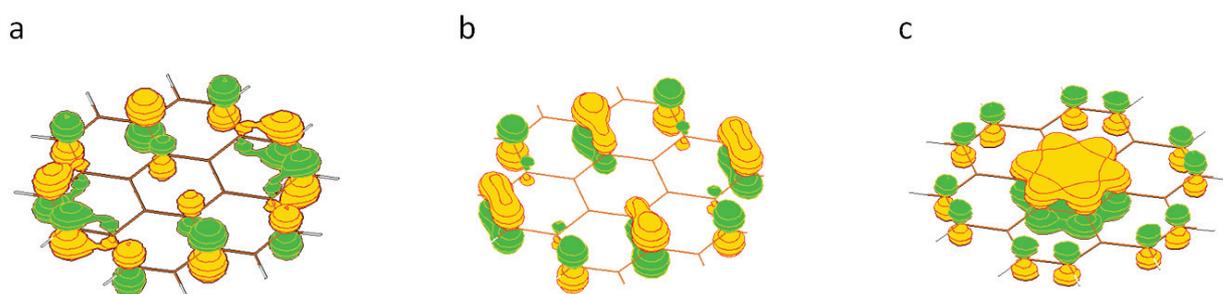


Figure 1.14 : Orbitales Hartree-Fock  $4b_{1g}$  (LUMO) (a),  $4b_{3u}$  (HOMO) (b) et  $3b_{3u}$  (c) de la molécule coronène.

### 1.5.1.1 Conclusion sur les spectres ADC des HAPs

Nous avons étudié le spectre d'ionisation d'une série de 5 HAPs, deux linéaires (le naphthalène et le tétracène) et deux planaires (le pyrène et le coronène). De plus, nous avons étudié le spectre d'ionisation du benzène, constituant de base des HAPs, dans la partie précédente. Nous constatons une très grande similitude entre tous les spectres d'ionisation de ces molécules. Comme attendu, dans tous les cas, trois zones peuvent être considérées, une zone constituée majoritairement d'états 1h, une zone intermédiaire constituée principalement d'états aux caractères multi-électroniques mais dans laquelle il est encore possible de définir des états principaux et, enfin, une dernière zone où la brisure de la vision en orbitales moléculaires est complète. Le cas du benzène constitue une exception puisqu'il est difficile de déterminer une zone intermédiaire. Il est important de noter que cette distinction en différentes zones est relativement subjective. Malgré cela, elles restent utiles à l'interprétation des spectres d'ionisation et des dynamiques de migrations de charges corrélées.

La première observation que l'on peut faire est que les zones définies précédemment se décalent vers les basses énergies lorsque la taille des HAPs augmente. Cela est dû à deux choses. La première est que les valeurs des potentiels d'ionisation de ces HAPs se décalent également vers les basses énergies lorsque leur taille augmente, entraînant un décalage du spectre d'ionisation. La deuxième est l'augmentation avec la taille du nombre d'électrons et de la densité d'états. Ceci a pour effet d'augmenter drastiquement le nombre d'orbitales moléculaires dont l'ionisation mène à une structure caractéristique de la brisure de la vision en orbitale moléculaire est complète. Ce type d'évolution des spectres d'ionisation en fonction du nombre d'électrons était attendu et ne constitue pas une exception pour les HAPs.

Par ailleurs, les spectres d'ionisation des HAPs présentent également de grandes similitudes dans leurs structures particulières. Une première chose à noter est l'absence quasi totale de *hole mixing*. Ce type de phénomènes est notamment présent dans le cas de molécules d'intérêts biologiques comme la molécule PENNA<sup>121</sup>. Ceci peut être dû à la

grande symétrie des HAPs ainsi qu'à leur nature chimique simple. Le second élément particulièrement intéressant est l'existence, pour des énergies relativement faibles (situées dans la première zone du spectre d'ionisation), de structures du type « état principal et un ou quelques satellites ». Ceci est prometteur pour la possible observation, voire l'utilisation, de la dynamique de migration de charges corrélées induite par ces structures. En effet, comme présenté dans la partie précédente, la nécessité d'utiliser des impulsions VUV-UVX (zone d'énergie typique des états shakes-up), implique que la population d'une structure particulière mène également à la population de tous les états d'énergies plus faibles. De plus la résolution temporelle de ces dynamiques implique l'utilisation d'impulsions courtes, donc à large spectre. Ceci conduit à la superposition cohérente d'états non impliqués dans la dynamique que l'on souhaite observer. Donc, plus une structure intéressante se trouvera à de faibles énergies (zone moins dense en états), plus sa population et son étude en seront simplifiées, en particulier si elles sont situées dans la première partie du spectre d'ionisation constitué principalement d'états 1h n'induisant donc pas de migration de charges induites par corrélation. De plus, ceci mènerait à un unique (ou quelques) états comportant une contribution significative d'orbitales virtuelles. La dynamique de migration de charges corrélées serait alors observable grâce au suivi de la population des orbitales virtuelles impliquées, en utilisant par exemple comme observable le spectre de photoélectrons résolu en angle. Nous pouvons en particulier noter que, pour l'ensemble des HAPs étudiés, une structure électronique telle que celle décrite précédemment dans le cas du benzène existe. L'existence de cette structure pour l'ensemble des HAPs étudiés permet d'imaginer sa généralisation, et son existence pour les HAPs de taille plus importante. Nous allons maintenant dans la partie suivante analyser les migrations de charges corrélées résultant des structures particulières identifiées précédemment.

## 1.5.2 Étude des migrations de charges corrélées

L'étude des spectres d'ionisation des HAPs a permis d'identifier des structures intéressantes pour l'étude des migrations de charges corrélées. Nous avons donc réalisé les propagations temporelles nécessaires à l'interprétation des structures observées. Les évolutions temporelles de populations de trous seront montrées jusqu'à 20 fs pour toutes les molécules. En effet, la dynamique est par nature périodique et continue de manière infinie car notre propagation ne tient pas compte des différentes relaxations. Ceci n'est pas problématique dans le cas de relaxation lente telle que la fluorescence. Cependant, il n'est pas possible de négliger la dynamique nucléaire sur des temps longs. En ce sens, 20 fs constituent un temps intermédiaire permettant d'analyser la dynamique pour lequel cette étude reste pertinente. Les résultats obtenus sont respectivement présentés en Fig. 1.14, 1.15 et 1.16 pour les molécules de naphthalène, tétracène et pyrène.

Nous observons tout d'abord des dynamiques complexes provenant de structures comportant plusieurs satellites de forces d'oscillateur similaires. Nous allons résumer ces dynamiques pour les différentes molécules étudiées.

Naphtalène :

Orbitale  $1b_{1g}$  : La dynamique résultant de l'ionisation soudaine de l'orbitale  $1b_{1g}$  est complexe, car induite par de nombreux états satellites de faible intensité (le plus important ayant une force d'oscillateur de 3.5, toutes les contributions sont visibles). On observe que la perte de population de trous dans l'orbitale initiale  $1b_{1g}$  induit une population de trous dans les orbitales HOMO et HOMO-4 ainsi qu'une population d'électrons dans les orbitales LUMO et LUMO+1.

Orbitale  $5b_{2u}$  : La dynamique de migration de charges corrélées résultant de l'ionisation de l'orbitale  $5b_{2u}$  consiste principalement en une oscillation d'environ 12.8 fs (correspondant à l'écart en énergie entre l'état principal situé à 16.61 eV et l'un de ses satellites situé à 16.93 eV). Cette oscillation est caractérisée par une diminution de la population de trous

initialement présente dans l'orbitale  $5b_{2u}$  vers les orbitales HOMO (transfert principale),  $6b_{3g}$  et HOMO-1 ainsi qu'une population d'électrons dans les orbitales LUMO et LUMO+1.

Orbitale  $4b_{3g}$  : L'ionisation soudaine de l'orbitale  $4b_{3g}$  induit une dynamique ayant une période principale proche de 7.70 fs qui correspond à l'écart en énergie entre l'état principal à 16.78 eV et son satellite principal (d'une force d'oscillateur de 5.2) à 17.32 eV. Cette oscillation se caractérise par une excitation HOMO – LUMO + LUMO+1. Il est à noter que l'amplitude des oscillations est plus modeste que pour la plupart des autres dynamiques présentées. Ceci est dû à l'importante force d'oscillateur de 68 de l'état principal.

Orbitale  $6a_g$  : La dynamique d'oscillation de charges résultant de l'ionisation de l'orbitale  $6a_g$  implique une perte de population de trous dans cette orbitale extrêmement rapide de l'ordre de 2.5 fs, simultanément à une excitation HOMO – LUMO + LUMO+1. Cette dynamique initiale est suivie par une dynamique complexe mettant en jeu un grand nombre d'orbitales, beaucoup plus lentes, de l'ordre de la vingtaine de femtosecondes. Il est important de noter que, bien que cette dynamique ressemble à la dynamique attendue lors de la brisure de la vision en orbitale moléculaire, elle demeure différente car il est possible d'identifier une excitation principale spécifique.

Orbitale  $4b_{2u}$  : La dynamique résultant de l'ionisation de l'orbitale  $4b_{2u}$  est très similaire à celle obtenue lors de l'ionisation de l'orbitale  $6a_g$ . En effet, nous sommes également dans un cas proche de la brisure de la vision en orbitale moléculaire mais, dans ce cas également, nous pouvons identifier une transition principale. Il s'agit de la transition HOMO + HOMO-1 – LUMO + LUMO+1.

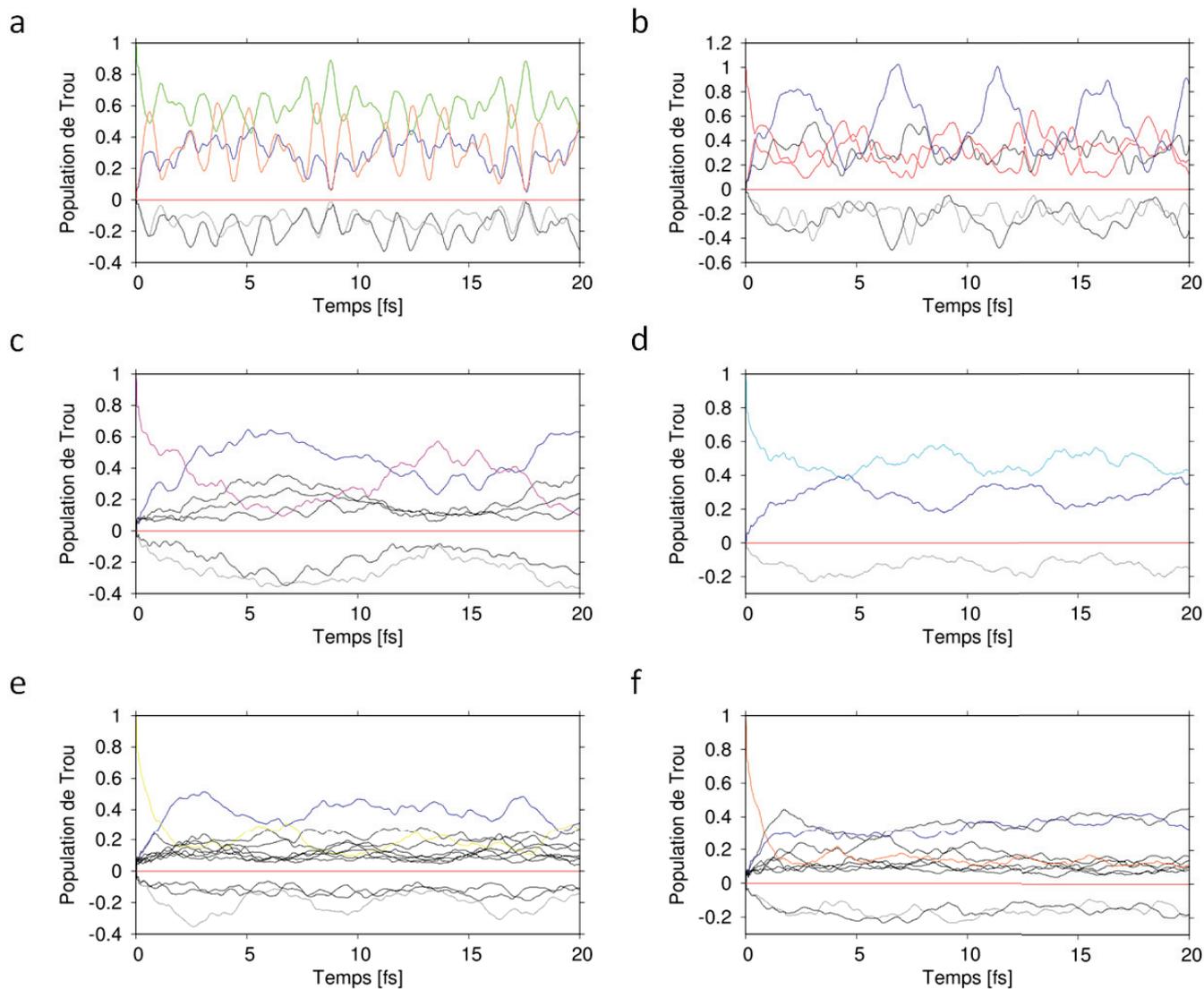


Figure 1.14. Population de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine des orbitales  $b_{1g}$  (a),  $1b_{3u}$  (b),  $5b_{2u}$  (c),  $4b_{3g}$  (d),  $6a_g$  (e) et  $4b_{2u}$  (f) pour le naphthalène. Le code couleur est le même que pour la représentation du spectre d'ionisation. La contribution de l'orbitale LUMO est présentée en gris.

Tétracène :

Orbitale  $2b_{1g}$  : La dynamique principale résultant de l'ionisation de l'orbitale  $2b_{1g}$  consiste en une oscillation de période proche de 5,10 fs correspondant à l'écart en énergie entre

l'état principal à 9.22 eV et son satellite à 10.03 eV. Elle est constituée d'une oscillation du trou entre l'orbitale  $2b_{1g}$  et HOMO. Une population d'électrons dans les orbitales LUMO et LUMO+1 est présente, cette dynamique étant modulée par une seconde dynamique plus rapide consistant en une population de trous dans l'orbitale HOMO-1.

Orbitale  $2b_{3u}$  : L'orbitale  $2b_{3u}$  est l'orbitale de type  $\pi$  du tétracène proche de l'orbitale  $1a_{2u}$  de la molécule de benzène. Une nouvelle fois, la dynamique consiste en une excitation HOMO – LUMO mais également, à la différence du benzène, HOMO – LUMO+2. La période de la dynamique est de 7,8 fs.

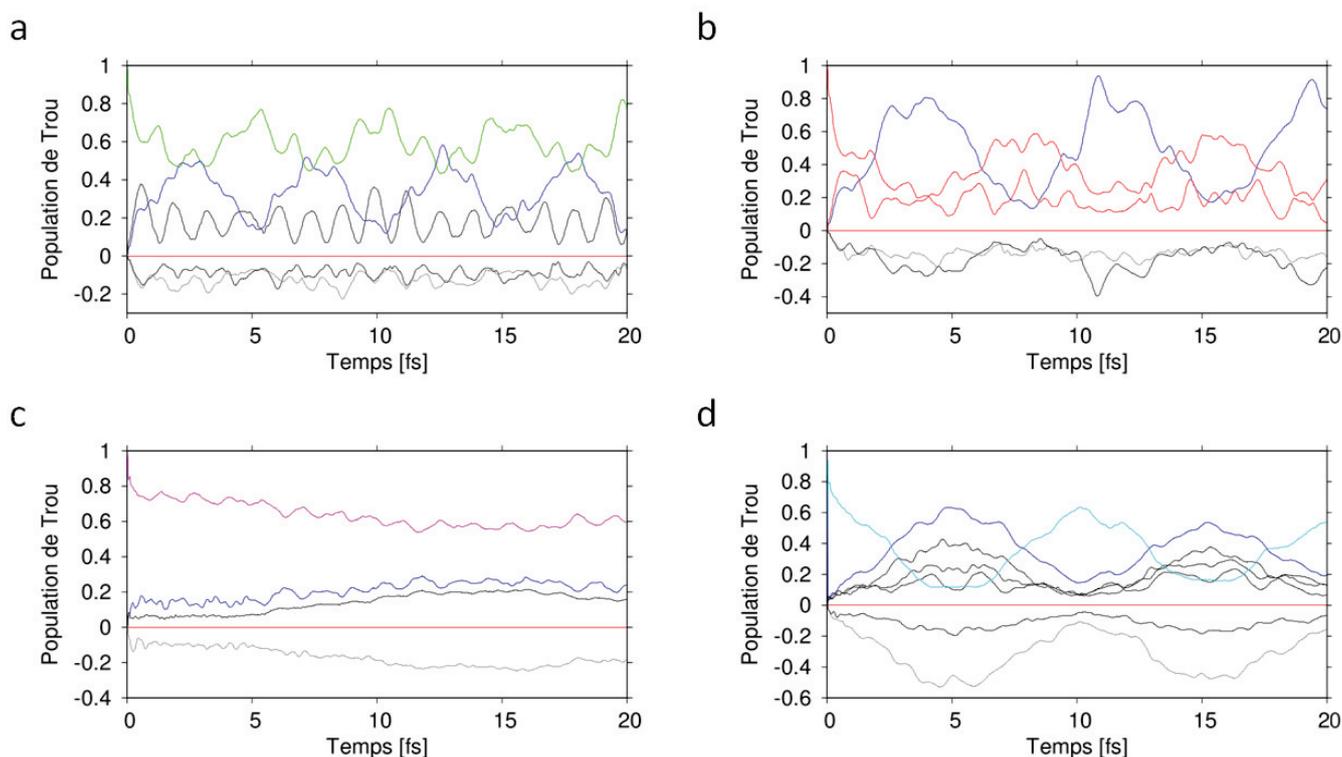


Figure 1.15. Population de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine des orbitales  $2b_{1g}$  (a),  $2b_{3u}$  (b),  $10b_{3g}$  (c) et  $8b_{3g}$  (d) pour le tétracène. Le code couleur est le même que pour la représentation du spectre d'ionisation. La contribution de l'orbitale LUMO est présentée en gris.

Pyrène :

Orbitale  $2b_{3u}$  : L'ionisation de l'orbitale  $2b_{3u}$  conduit à une dynamique complexe due à la structure du spectre constituée de plusieurs satellites de faibles intensités. Nous pouvons noter l'implication dans cette dynamique des orbitales HOMO et LUMO.

Orbitale  $1b_{1g}$  : La dynamique résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1b_{1g}$  est plus complexe, ceci étant dû à la plus grande fragmentation de sa structure. Cependant, deux périodes principales à 6,17 fs et 3,42 fs peuvent être identifiées. Notons ici qu'en présence de croisements évités, les orbitales  $1b_{1g}$  et HOMO  $2b_{1g}$  étant de même symétrie, il faut donc faire attention au fait que la nature des orbitales présentées change au cours de la propagation, la population de trous dans l'orbitale HOMO devient donc importante.

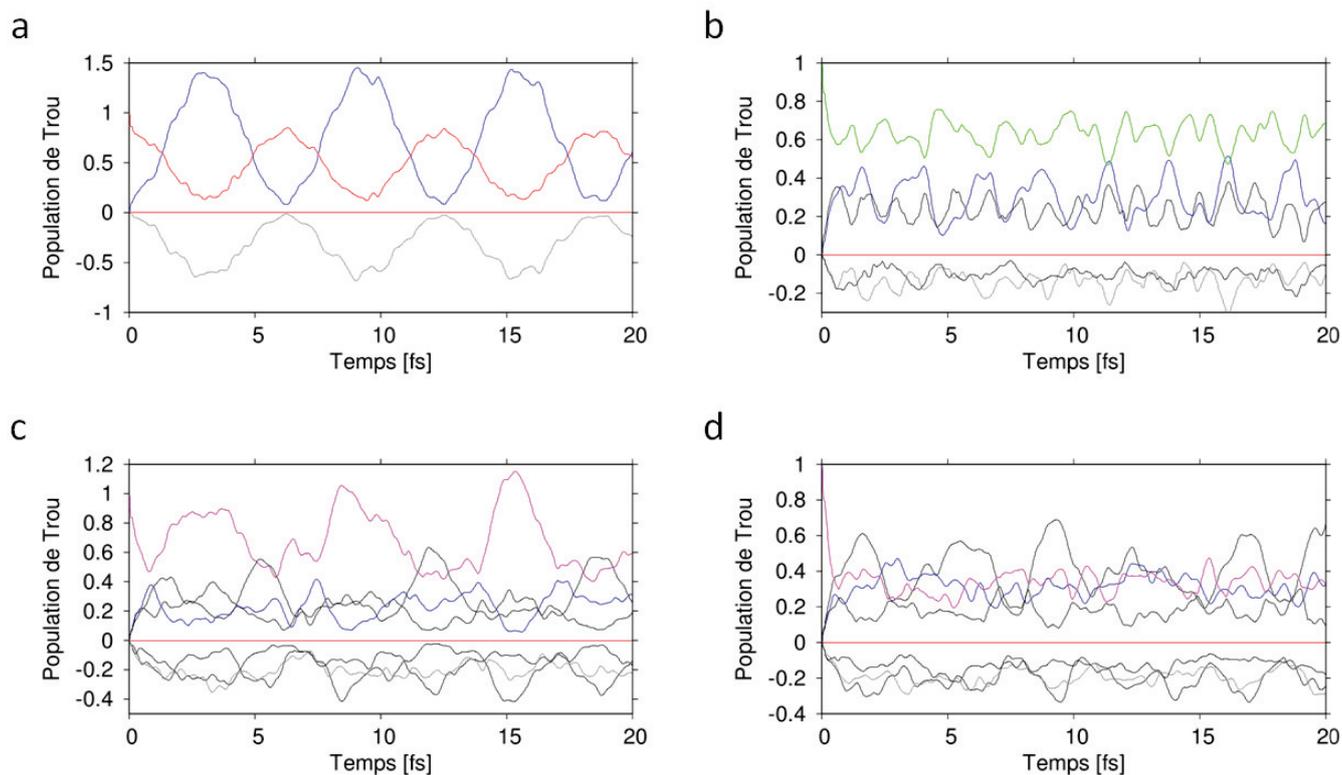
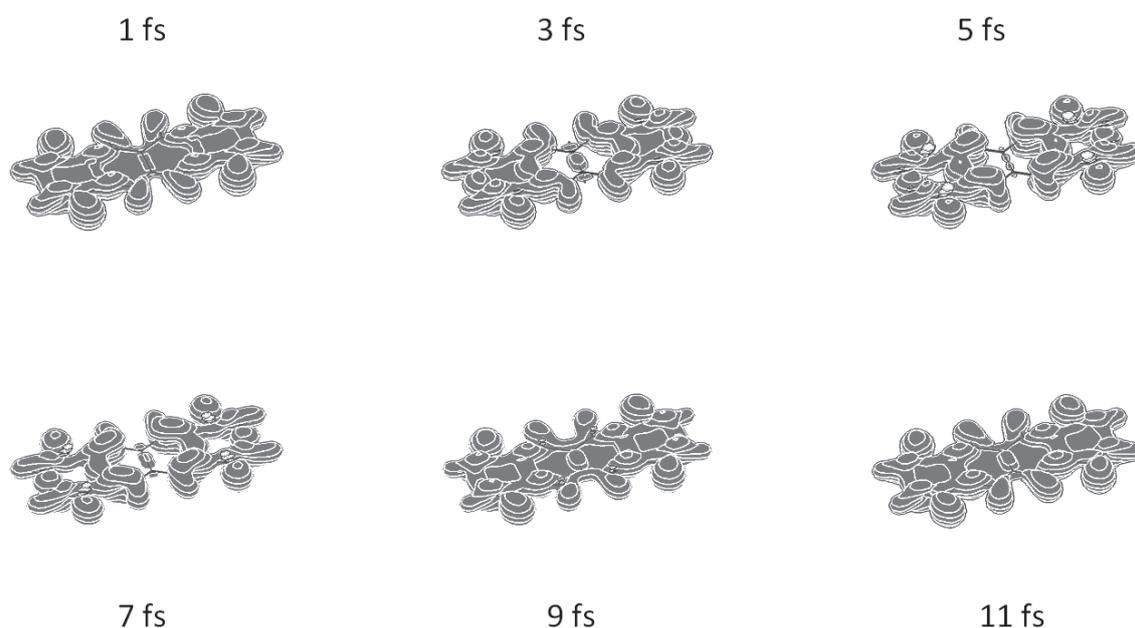


Figure 1.16. Population de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine des orbitales  $1a_u$  (a),  $2b_{3u}$  (b),  $1b_{1g}$  (c) et  $1b_{3u}$  (d) pour le pyrène. Le code couleur est le même que pour la représentation du spectre d'ionisation. La contribution de l'orbitale LUMO est présentée en gris.

Nous observons des dynamiques très différentes allant de dynamiques d'oscillations rapides à des dynamiques où le trou initialement créé se dépeuple dans de nombreuses orbitales en quelques femtosecondes, typique de la brisure de la vision en orbitales moléculaires. Ceci montre, l'importance des effets multi-électroniques pour ces molécules. Cependant, une caractéristique des HAPs semble apparaître. En effet, pour l'ensemble des propagations, une excitation HOMO-LUMO apparaît. Ce type d'effets n'est pas attendu dans le cas général où de nombreuses orbitales peuvent intervenir.

Une dynamique particulière apparaît dans le cas du HAP linéaire le plus grand. En effet, l'ionisation de l'orbitale  $8b_{3g}$  du tétracène mène à une dynamique très marquée. Il s'agit d'une dynamique d'environ 10 fs. Elle est caractérisée par une population des orbitales HOMO et LUMO. La population de l'orbitale LUMO est particulièrement importante (supérieur à 0.5). L'évolution de la densité de trous lors de cette dynamique peut être trouvée en Fig. 1.17. Elle se caractérise par une relocalisation du trou sur les extrémités de la molécule.

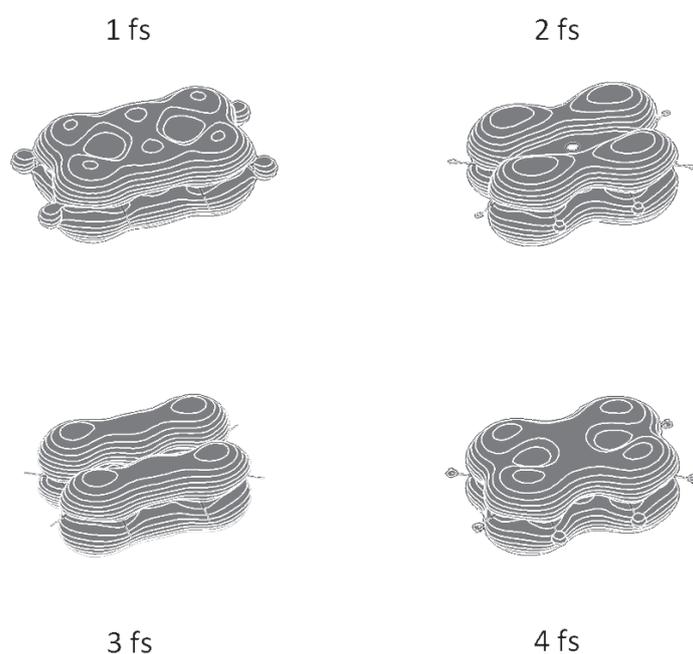


*Figure 1.17 : Densité de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $8b_{3g}$  du tétracène (les zones noir correspondent à une densité de trou positive, les zones blanche à une densité de trou négative).*

Nous allons maintenant nous intéresser aux dynamiques résultant de l'ionisation d'orbitales semblables à l'orbitale  $1a_u$  du benzène, ainsi que celles résultant d'ionisation d'orbitales menant à des structures en états principaux et satellites ressemblant à celle observées pour le benzène. Nous allons résumer les résultats obtenus pour les différentes molécules.

Naphtalène :

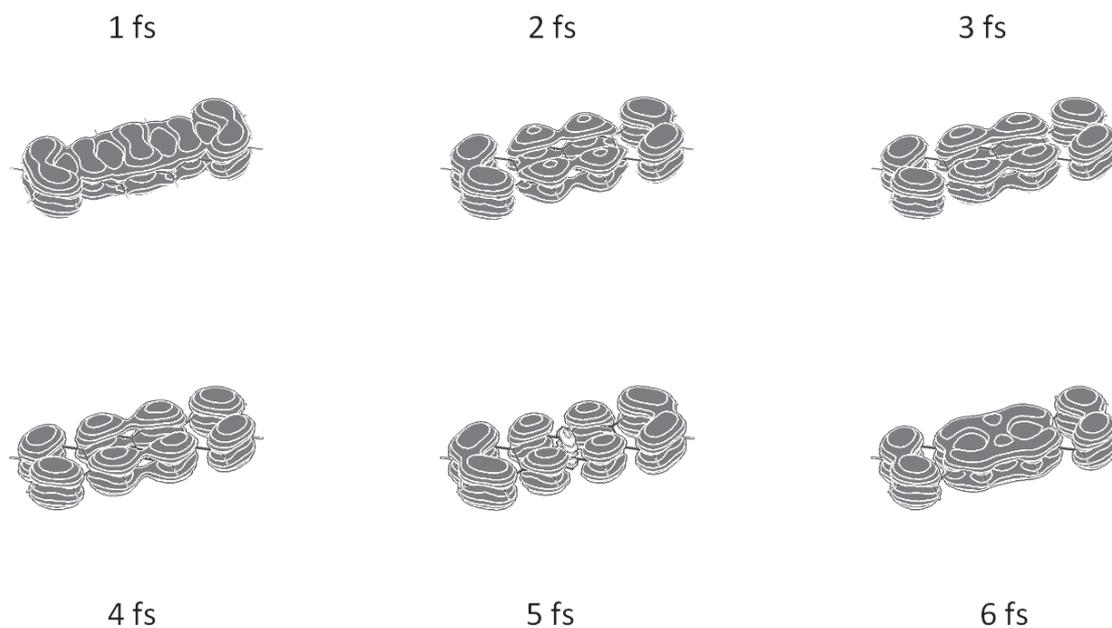
Orbitale  $1b_{3u}$  : L'ionisation de l'orbitale  $1b_{3u}$  induit une migration de charges corrélées d'une période d'environ 4.5 fs caractérisée par un transfert entre une population en  $1b_{3u}$  et HOMO-1 vers une population de trous en HOMO et HOMO-2 ainsi qu'une population d'électrons en LUMO et LUMO+2. On retrouve donc une excitation HOMO – LUMO comme dans le cas du benzène. Il est à noter que la population de trous en HOMO devient très importante (supérieur à 1), simplifiant l'identification des oscillations. Les densité de trou résultant de cette dynamique sont présentés en figure 1.18.



*Figure 1.18 : Densité de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $1b_{3u}$  du naphthalène (les zones noirs correspondent à une densité de trou positive, les zones blanches à une densité de trou négative).*

Tétracène :

Orbitale  $2b_{3u}$  : L'ionisation de l'orbitale  $2b_{3u}$  conduit à une excitation HOMO – LUMO et HOMO – LUMO+2. La période de la dynamique est de 7.8 fs. Les densité de trou résultant de cette dynamique sont présenté en figure 1.19.



*Figure 1.19 : Densité de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $2b_{3u}$  du tétracène (les zones noir correspondent à une densité de trou positive, les zones blanche à une densité de trou négative).*

Pyrène :

Orbitale  $1a_u$  : La dynamique de charges résultant de l'ionisation soudaine de l'orbitale  $1a_u$  consiste en une forte excitation HOMO-LUMO, la période d'oscillation est de 6.17 fs. Les densité de trou résultant de cette dynamique sont présenté en figure 1.20.

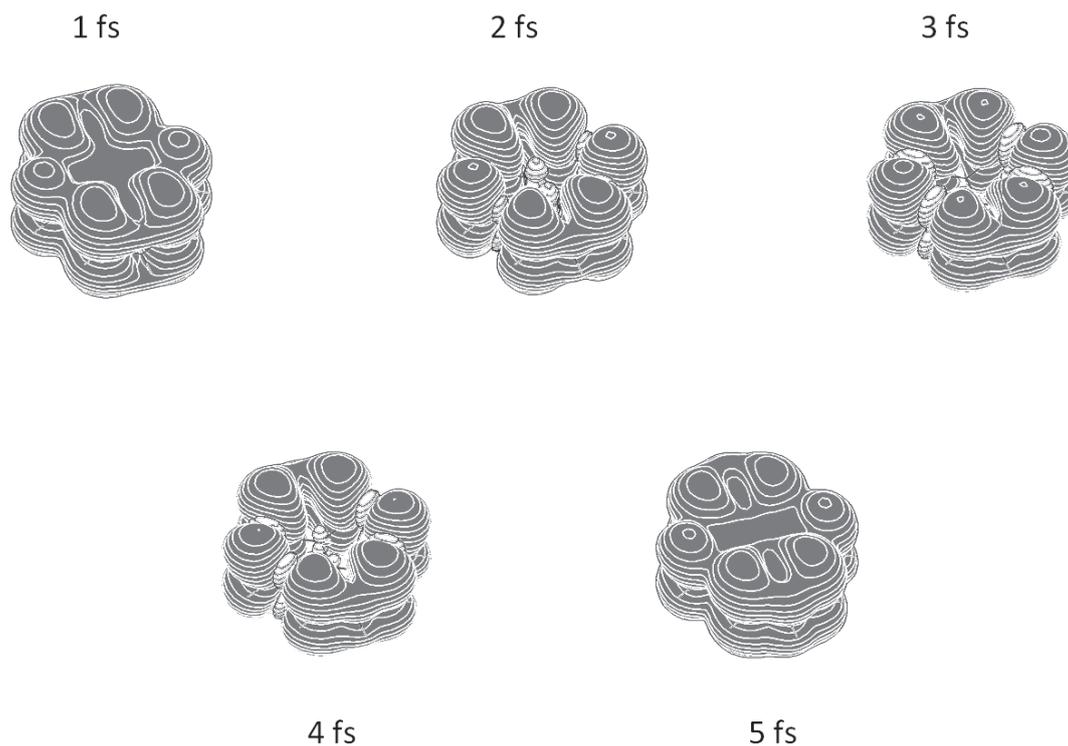


Figure 1.20 : Densité de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $1a_u$  du pyrène (les zones noir correspondent à une densité de trou positive, les zones blanche à une densité de trou négative).

Orbitale  $1b_{3u}$  : La dynamique résultant de l'ionisation de l'orbitale  $1b_{3u}$  est complexe et se rapproche de la brisure de la vision en orbitale moléculaire. Une contribution notable des orbitales HOMO et LUMO peut toutefois être identifiée.

Coronène :

Orbitale  $3b_{3u}$  : La dynamique résultant de l'ionisation de l'orbitale  $3b_{3u}$  conduit à une oscillation de charges entre cette orbitale et les orbitales HOMO et HOMO -1 (dégénérées) ainsi que les orbitales LUMO et LUMO+1 (dégénérées). La population des différentes orbitales est présentée en figure 1.21. Le fait que le coronène possède la même symétrie que la molécule de benzène augmente la ressemblance des dynamiques observées. Cette dynamique a une période de 5.20 fs. Les densités de trou résultant de cette dynamique sont présentés en figure 1.22.

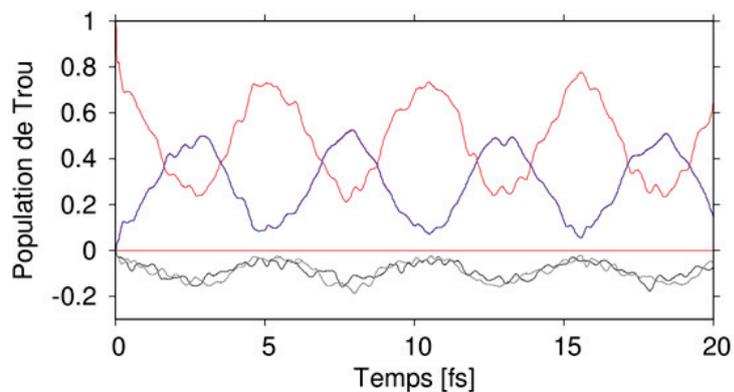


Figure 1.21. Population de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $3b_{3u}$  du coronène.

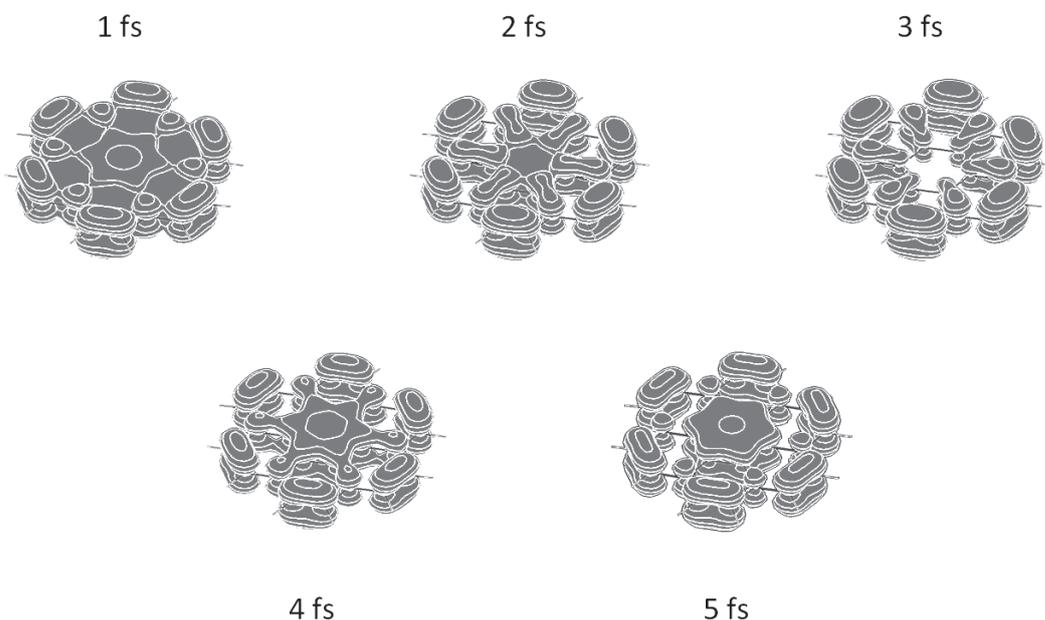


Figure 1.22 : Densité de trous dépendante du temps suivant l'ionisation soudaine de l'orbitale  $3b_{3u}$  du coronène (les zones noir correspondent à une densité de trou positive, les zones blanche à une densité de trou négative).

Des dynamiques ressemblant à la dynamique de respiration ont pu être identifiées pour toutes les molécules. Cette dynamique consiste en une respiration du trou entre le centre de la molécule et son contour. Pour les molécules de naphthalène, tétracène et coronène, cette dynamique intervient pour des orbitales de symétrie  $b_{3u}$ . Pour la molécule de pyrène, il s'agit d'une orbitale de type  $a_u$ . Dans tous les cas, cette dynamique est caractérisée par la participation de 3 orbitales  $\pi$ , l'orbitale ionisée et les orbitales HOMO et LUMO, localisées sur les carbones extérieurs. Il apparaît donc que l'ionisation d'orbitales  $\pi$  délocalisées mène à de forts effets multi-électroniques dans ces molécules. Pour le pyrène, l'orbitale possédant le plus de similitudes avec l'orbitale de benzène est plus profonde que pour les autres molécules. Ces orbitales apparaissent alors plus fragmentées et la possibilité d'obtenir une dynamique oscillante est perdue. Il est encourageant de constater que cette dynamique de respiration apparaît aussi bien pour des HAPs cycliques que linéaires, alors qu'on aurait pu supposer que les HAPs planaires seraient plus favorables car plus proches géométriquement du benzène. Toutes les dynamiques observées sont plus lentes que celle du benzène. L'augmentation de la taille du système a donc pour effet global de ralentir cette dynamique. Dans le cas des HAPs linéaires, un net ralentissement de la dynamique apparaît en fonction de la taille de la molécule. En effet, la période de cette dynamique est de 4.5 fs pour la molécule de naphthalène et de 7.8 fs pour la molécule de tétracène. Dans le cas des molécules planaires, l'étude de l'évolution est plus complexe. En effet, la dynamique observée, pour le pyrène, diffère par la forme de l'orbitale ionisée de celle du benzène et du coronène. La dynamique apparaît alors plus rapide dans le cas du coronène que du pyrène. L'étude de systèmes planaires de tailles plus importantes et de symétries  $D_{2H}$  et  $D_{6H}$  pourrait permettre de conclure quant à l'évolution de cette dynamique pour le système planaire. La comparaison entre le tétracène et le coronène tend à montrer que le ralentissement de la dynamique est plus rapide pour les systèmes linéaires que planaires, dans le cas de molécules de symétrie  $D_{6H}$ .

### 1.5.2.1 Conclusion sur les migrations de charges corrélées des HAPs

L'étude des migrations de charges corrélées pour les molécules de type HAPs naphthalène, tétracène, pyrène et coronène a permis de mettre en évidence des mécanismes multi-électroniques universels pour ce type de molécules et a permis la mise en évidence de l'importance des dynamiques multi-électroniques pour ces systèmes. Nous pouvons différencier ces similitudes en deux catégories : une première catégorie regroupant les phénomènes attendus pour toutes les molécules complexes et une seconde catégorie regroupant les phénomènes spécifiques aux HAPs.

Dans la première catégorie, nous retrouvons l'évolution générale des migrations de charges corrélées en fonction de l'énergie d'ionisation. En effet, une transition entre des dynamiques inexistantes à faibles énergies d'ionisation liées à la population d'états  $1h$  et une dynamique extrêmement rapide à haute énergie d'ionisation liée à la brisure de la vision en orbitales moléculaires se retrouve pour l'ensemble des HAPs étudiés. Ensuite, une évolution des dynamiques en fonction de la taille des HAPs était également attendue et a été observée. Il s'agit d'un décalage des effets multi-électroniques et donc de la brisure de la vision en orbitale moléculaire vers les basses énergies lorsque la taille des HAPs augmente et un ralentissement des dynamiques observées également lorsque la taille des HAPs augmente. La première évolution en fonction de la taille est liée au décalage du potentiel d'ionisation de HAPs vers les basses énergies et à une augmentation du nombre d'orbitales sujettes à de forts effets multi-électroniques directement liés à l'augmentation du nombre d'électrons. La deuxième évolution provient de l'augmentation de la densité d'états. En effet, la période d'oscillation du trou créée dans la molécule dépend de l'écart en énergie entre les différents états propres cationiques peuplés lors de l'ionisation. Une augmentation de la densité électronique tend naturellement à diminuer ces écarts en énergie, rendant les périodes d'oscillations des trous créés lors de l'ionisation plus lentes. On constate que ces phénomènes peuvent effectivement être expliqués par des mécanismes généraux, non spécifiques aux HAPs. On

constate donc que le comportement général des HAPs face à l'ionisation ne constitue pas une exception.

Cependant nous avons également observé des mécanismes moins intuitifs, spécifiques aux HAPs observés. La première caractéristique est l'existence pour l'ensemble des HAPs étudiés d'une structure de type états principaux et satellites présents dans la première zone du spectre d'ionisation, résultant de l'ionisation d'une orbitale de type  $\pi$  de symétrie  $b_{3u}$  pour les HAPs naphthalène, tétracène et coronène et  $a_u$  pour le pyrène. Nous avons déjà noté la similitude de cette structure et de ces orbitales avec le cas présenté pour le benzène. L'étude des migrations de charges corrélées, résultant de l'ionisation de ces orbitales, confirme cette similitude. En effet, toutes ces migrations de charges corrélées sont caractérisées par une excitation HOMO – LUMO et une dynamique de respiration de la densité de trous. La période d'oscillations augmente avec la taille des HAPs mais demeure rapide, cela est en partie dû à la présence de cette structure pour des énergies d'ionisation faibles (pour chaque molécule), donc dans une région du spectre d'ionisation moins dense en états. La deuxième spécificité est la présence dans de nombreuses dynamiques de migrations de charges corrélées (hors états  $1h$  et brisure complète de la vision en orbitale moléculaire) d'une forte contribution des orbitales HOMO et LUMO. Cet effet n'était pas attendu et constitue une caractéristique des HAPs.

Nous allons maintenant étudier l'impact des spécificités des HAPs, en particulier celle de leurs spectres d'ionisation et de leurs migrations de charge corrélées, sur les possibles utilisations de ces molécules pour la réalisation d'expériences de propagation de trous. Tout d'abord, les HAPs sont des molécules existant à l'état naturel sous la forme d'un seul conformère. Ceci permet deux simplifications. La première simplification est théorique, la molécule ne présente qu'un seul spectre d'ionisation (aux effets de vibrations près), donc une seule réaction à l'ionisation. L'existence de plusieurs conformères obligerait à procéder à des moyennages pouvant mener à une disparition de toute dynamique de migration de charges corrélées observable et utilisable. La deuxième simplification est expérimentale : il n'est pas nécessaire de procéder à un tri en conformère.

Par ailleurs, les HAPs sont des molécules rigides et symétriques. Ceci implique une forte stabilité du spectre d'ionisation en fonction des vibrations nucléaires (voir le cas du benzène dans ce chapitre et le cas du naphthalène dans le chapitre suivant). Ces caractéristiques intrinsèques des HAPs rendent leur utilisation pour l'étude des migrations de charges corrélées particulièrement efficace. Les spectres d'ionisation des HAPs se révèlent simples, exempt de *hole mixing*, rendant l'interprétation des phénomènes de migration de charges corrélées plus simple. L'existence pour tous les HAPs étudiés d'une dynamique de migrations de charges corrélées rapides à basse énergie peut permettre l'observation de ce mécanisme expérimentalement comme dans le cas du benzène. En particulier, dans le cas du naphthalène, des calculs MCTDH ont montré que les relaxations par intersections coniques avaient des temps caractéristiques de quelques dizaines de femtosecondes, plus lents que la dynamique de migration de charge corrélées d'une période de 4.5 fs dans le cas du naphthalène. La différence majeure entre les HAPs de taille plus importante et le benzène est l'existence de dynamiques de migration de charges corrélées pour des états d'énergie d'ionisation plus faibles que les états menant à une dynamique similaire à celle observée pour le benzène. L'existence de ces états complique l'observation de cette dynamique spécifique, cependant, les autres dynamiques présentes représentent également des objets d'études intéressants et augmentent encore l'intérêt des HAPs pour les études des migrations de charges corrélées. La famille des HAPs constitue donc un cas favorable pour l'étude expérimentale des migrations de charges corrélées, mécanisme fondamental révélant l'importance des effets de la corrélation électronique.

De manière générale la dynamique de migrations de charges corrélées induite par l'ionisation de la molécule par une impulsion courte UVX, peut être intéressante. Cependant, un très grand nombre d orbitales peuvent être mises en jeu et la moyenne de tous les mécanismes ne conduit à aucune dynamique remarquable. Dans le cas des HAPs, nous avons observé qu'une contribution des orbitales HOMO et LUMO était toujours présente (le cas de l'ionisation des orbitales les plus profondes peut être évité grâce à l'utilisation d'impulsions UVX ayant une énergie maximale adaptée aux HAPs

utilisés afin d'éviter leur ionisation). Grâce à cela, un moyennage des mécanismes va tendre à conserver une contribution des orbitales HOMO et LUMO. Dans le cas où l'on souhaite utiliser le phénomène de migrations de charges corrélées et non pas l'observer, le ralentissement de celui-ci ne constitue pas un problème. En effet, le mécanisme demeure suffisamment rapide pour permettre des applications intéressantes et le fait que la dynamique nucléaire induite par l'ionisation et les migrations de charges corrélées puisse posséder des temps caractéristiques comparables ne constituent pas forcément un problème. En effet, les dynamiques nucléaires vont tendre à piéger le trou. Le calcul théorique de ces phénomènes demeure hors de portée des capacités actuelles. Une piste envisageable serait l'utilisation de l'approximation Born-Oppenheimer dépendante du temps proposée par L. S. Cederbaum<sup>122</sup>.

## **1.6 Étude des migrations de charges corrélées de la molécule phénylalanine**

### **1.6.1 Étude des spectres ADC**

La phénylalanine ( $C_9H_{11}NO_2$ ) est une molécule modèle d'intérêt biologique possédant un groupe benzène. Nous avons précédemment vu que la migration de charges corrélées observée pour la molécule de benzène était également présente pour les molécules HAPs. L'augmentation de la taille du système mène à un ralentissement de cette dynamique. Dans le cas de la phénylalanine, la variation de taille du système est négligeable devant la modification de l'environnement. En effet, l'ajout du groupe amine conduit à la présence d'atomes de natures chimiques différentes de celles présentes dans la molécule de benzène. L'ajout de ce groupe modifie grandement les états électroniques du système et peut conduire à la disparition de ce mécanisme. Les HAPs étaient également des molécules symétriques, la perte de toute symétrie pour la phénylalanine est également un paramètre important.

L'étude de la phénylalanine comporte une difficulté supplémentaire par rapport à l'étude des HAPs. En effet, la phénylalanine présente différents conformères, et ce pour les conditions expérimentales communément rencontrées. L'étude de l'impact des conformères sur les migrations de charges corrélées a déjà été menée sur la molécule de glycine<sup>104</sup>, les résultats ont montré d'importants changements pour la dynamique de migrations de charges corrélées. L'existence de ces conformères offre cependant un moyen d'étudier l'impact de l'environnement sur la dynamique de respiration du benzène. Nous avons commencé notre étude par le calcul des spectres d'ionisation ADC(3)/6-31G pour les neuf conformères identifiés expérimentalement par spectroscopie infrarouge<sup>123</sup>. Les géométries des conformères ont été optimisées au niveau B3LYP/cc-pVTZ à partir des résultats des références<sup>124 125</sup>. Les géométries des conformères utilisées sont présentées en Fig. 1.23. Le spectre d'ionisation du conformère le plus stable est présenté en Fig. 1.24. Nous retrouvons les trois zones définies précédemment, une zone au fort caractère mono-électronique entre 8 et 16 eV, une zone à fort caractère multi-électroniques entre 16 et 19 eV et la zone de la brisure de la vision en orbitales moléculaires pour des énergies supérieures à 19 eV. Le comportement général des spectres d'ionisation de l'ensemble des conformères est semblable au spectre présenté. De plus, cette structure est similaire à celle observée pour les HAPs. Afin de tester la qualité de nos résultats, la comparaison du potentiel d'ionisation pour 6 conformères (conformères 1, 2, 3, 6, 7, 9) étudiés expérimentalement<sup>126</sup> et par DFT au niveau B3LYP<sup>127</sup> a été réalisée. Les valeurs peuvent être trouvées en table 1.2. Nous constatons que les potentiels d'ionisation calculés avec ADC(3) sont soit équivalents aux résultats B3LYP, soit en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Conformère	ip Exp (eV)	ip B3LYP (eV)	ip ADC(3) (eV)
1 (X)	9.00	8.72	8.80
2 (D)	8.83	8.56	8.55
3 (B)	9.15	8.84	8.97
4 (E)	8.82	8.72	8.86
5 (A)	8.80	8.46	8.47
6 (C)	8.82	8.53	8.52

Table 1.2. Potentiels d'ionisation expérimentaux, B3LYP et ADC(3) pour 6 conformères de la phénylalanine.

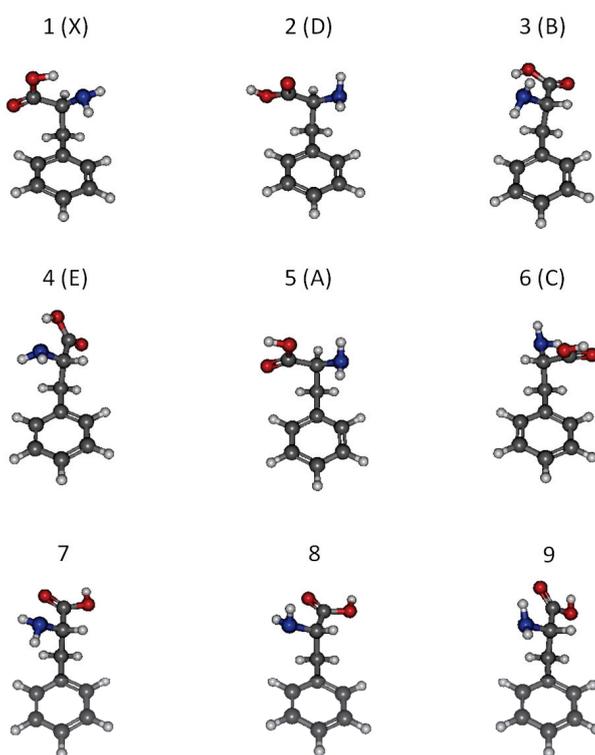
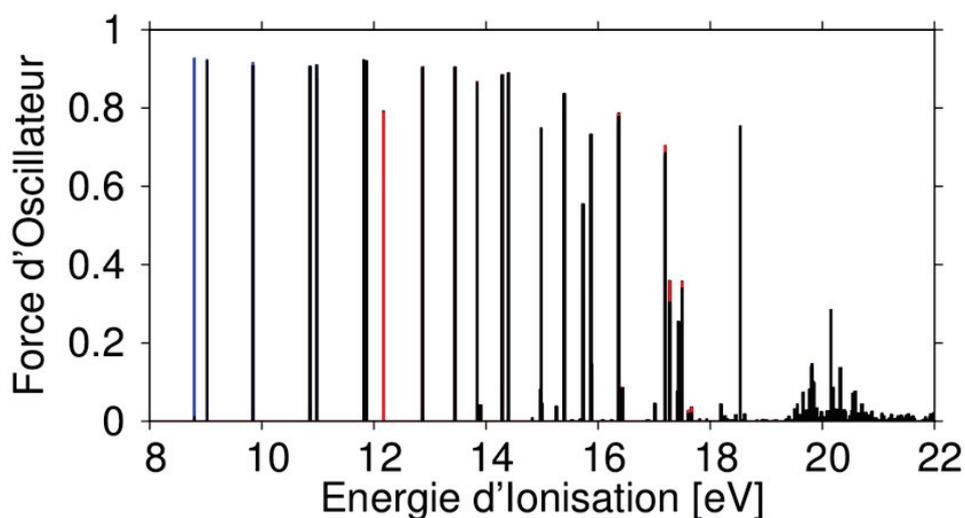


Figure 1.23 : Structures des 9 conformères de la phénylalanine utilisés dans les simulations.



*Fig. 1.24 : Spectre d'ionisation du conformère 1 de la phénylalanine. En rouge est représenté l'orbitale HOMO-7.*

### 1.6.2 Étude des dynamiques de migration de charges corrélées

Nous avons par la suite étudié les dynamiques de charges pour l'ensemble des 9 conformères. L'ionisation de l'orbitale HOMO-7 pour les conformères 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 9, HOMO-6 pour les conformères 5 et 6 et HOMO-5 pour les conformères 5 et 9 mène à une dynamique oscillante sub-femtoseconde. Les propagations obtenues pour les neuf conformères sont présentées dans la Fig. 1.25. Il apparaît immédiatement que la dynamique est présente pour l'ensemble des conformères. Cette dynamique semble donc particulièrement résistante aux effets de « l'environnement » bien que ces effets soient visibles. On constate que des dynamiques supplémentaires apparaissent ce qui conduit à des battements. Ces battements tendent dans certains cas à masquer la dynamique d'oscillation sub-femtoseconde. On note dans tous les cas la nature  $\pi$  de l'orbitale autour

du benzène. Cette partie de l'orbitale est très ressemblante à celle du benzène. La différence principale provient de la présence de l'orbitale sur le groupe amine. L'évolution de la densité de charges dans le cas du conformère 1 est présentée en Fig. 1.26. On peut constater une forte ressemblance avec la dynamique observée pour le benzène. L'amplitude de l'effet est plus faible, cela était attendu au vu des amplitudes d'oscillations plus faibles pour la phénylalanine que dans le cas du benzène.

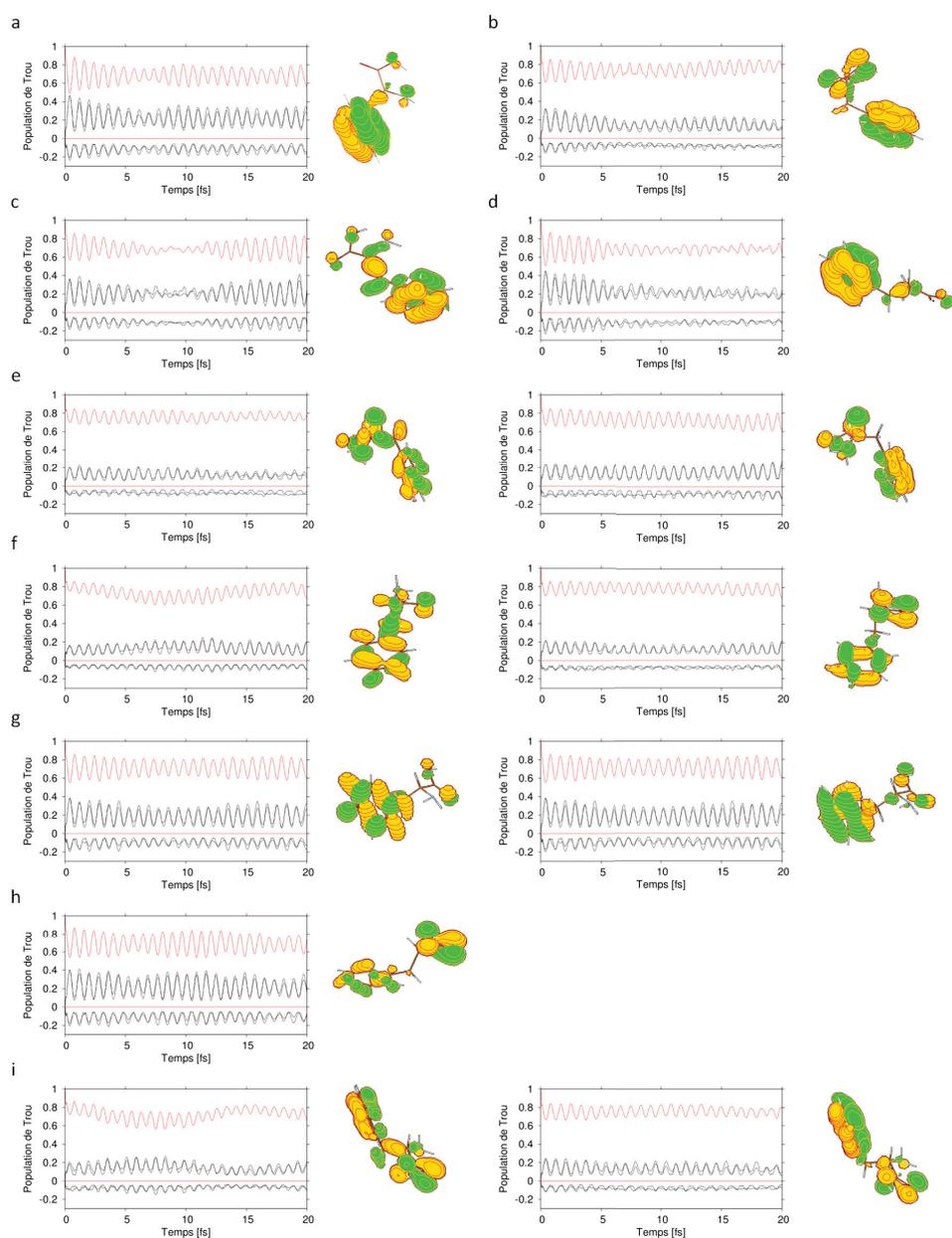


Fig 1.25. Propagation résultant de :

(a) ionisation orbitale HOMO-7 du conformère 1, (b) ionisation orbitale HOMO-7 du conformère 2, (c) ionisation orbitale HOMO-7 du conformère 3, (d) ionisation orbitale HOMO-7 du conformère 4, (e) ionisation orbitales HOMO-5 et HOMO-6 du conformère 5, (f) ionisation orbitales HOMO-6 et HOMO-7 du conformère 6, (g) ionisation orbitales HOMO-6 et HOMO-7 du conformère 7, (h) ionisation orbitale HOMO-7 du conformère 8 et (i) ionisation orbitales HOMO-5 et HOMO-7 du conformère 9.

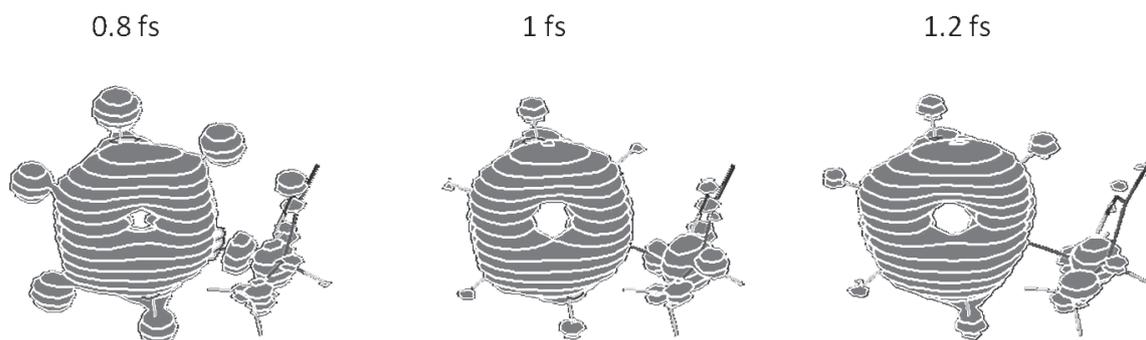


Fig 1.26 : Densité de trous résultant de l'ionisation de l'orbitale HOMO-7 du conformère 1.

Nous avons voulu, comme dans le cas du benzène, étudier l'impact de la géométrie sur cette dynamique. Nous nous sommes intéressés au conformère 3 dans lequel une forte dynamique de battement est superposée aux oscillations sub-femtoseconde et au conformère 1, présentant une dynamique résiliente. Les résultats obtenus pour les modes de vibrations à  $724\text{ cm}^{-1}$  (mode localisé sur le benzène) pour le conformère 1 et  $1800\text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation C-O) pour le conformère 3 sont présentés en Fig. 1.27. Nous constatons tout d'abord qu'un mode localisé sur l'anneau de benzène n'apporte pas de modification importante à la dynamique observée. Ceci est en accord avec ce que nous avons observé pour la molécule de benzène. A l'inverse, un mode d'élongation CO modifie la dynamique. Cette modification tend à supprimer la dynamique de battement. Cela peut être également observé en Fig. 1.28. sur le spectre ADC par la diminution de la force d'oscillateur du satellite impliqué dans ce battement (il n'y a plus qu'un seul satellite de force d'oscillateur importante au lieu de deux). Ces observations sont particulièrement intéressantes puisqu'elles montrent que cette dynamique est résistante aux mouvements nucléaires. Tout comme pour le benzène les modes localisés sur le cycle semblent avoir un impact très limité sur la dynamique. Les modes localisés sur la partie amine impactent les dynamiques de battements tout en laissant inchangée la dynamique sub-femtoseconde. Cette étude préliminaire offre de bons espoirs quant à la survie de cette dynamique même dans le cas de molécules vibrationnellement excitées, et ce même en la présence de différents conformères.

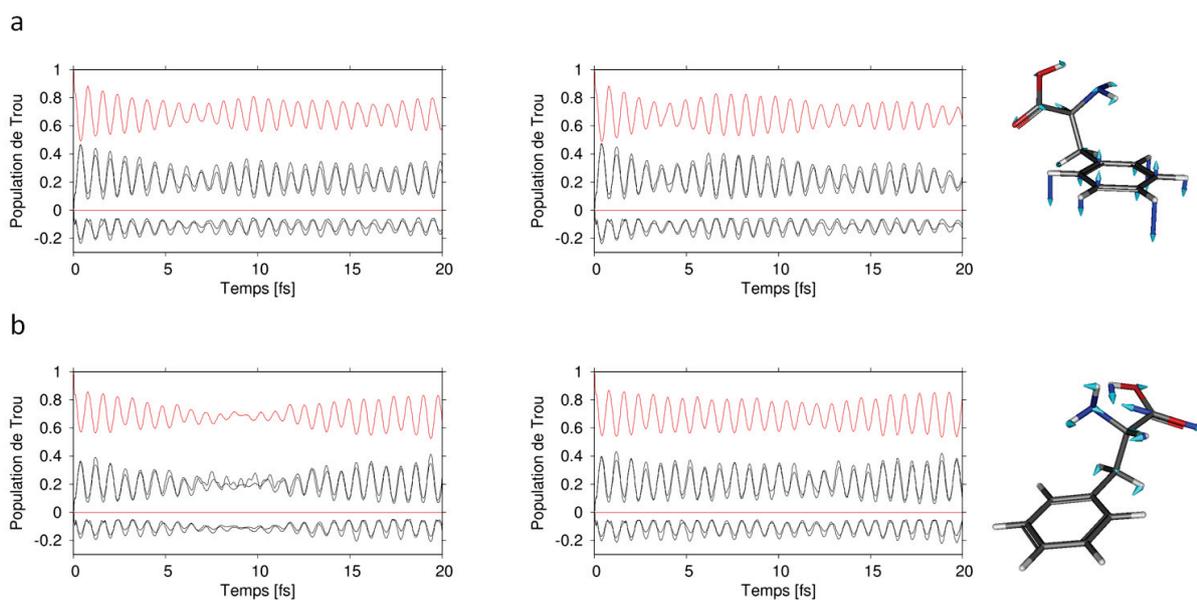


Fig 1.27 :

- (a) Propagation résultant de l'ionisation de l'orbitale HOMO-7 du conformère 1, gauche sans déformation droite avec une déformation de  $0.1 q$  suivant le mode à  $724 \text{ cm}^{-1}$
- (b) Propagation résultant de l'ionisation de l'orbitale HOMO-7 du conformère 3, gauche sans déformation droite avec une déformation de  $0.1 q$  suivant le mode à  $1800 \text{ cm}^{-1}$

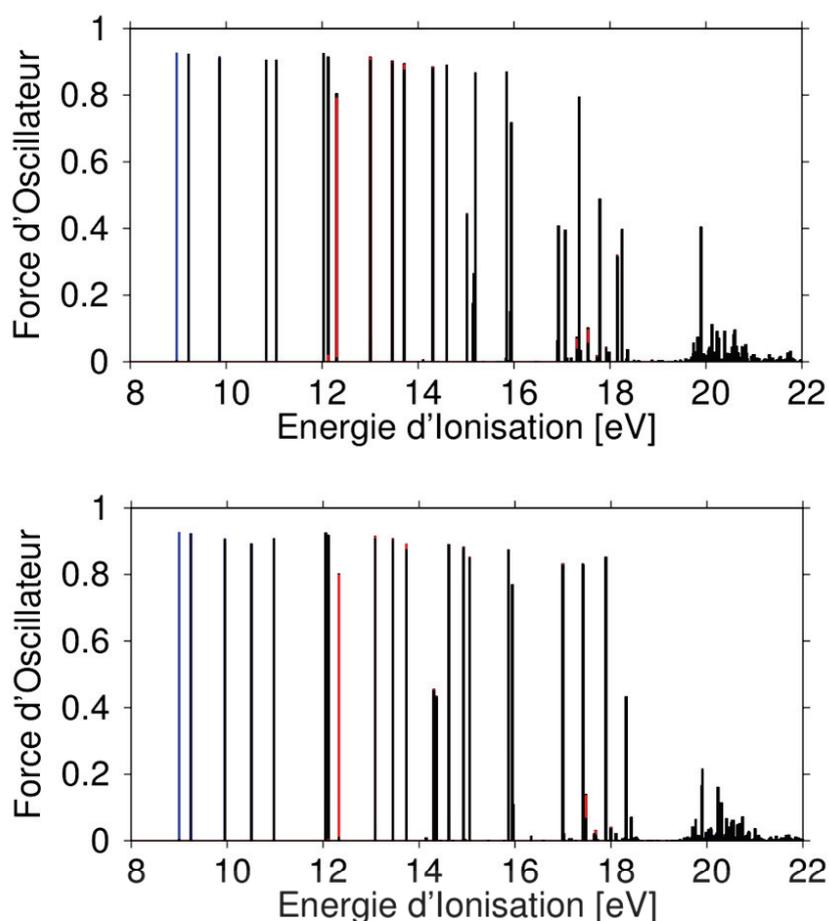


Fig 1.28. Spectre d'ionisation ADC du conformère 3 de la phénylalanine sans déformation haut, avec une déformation de  $0.1 q$  suivant le mode normal à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  bas.

### 1.6.3 Conclusion sur les migrations de charge corrélées de la phénylalanine

Nous avons étudié les dynamiques de migration de charges corrélées pour la molécule phénylalanine présentant des similitudes avec la dynamique de respiration observé pour le benzène. Notre étude a été réalisée pour les 9 conformères identifiés

expérimentalement. Elle a montré qu'une dynamique similaire à la dynamique observée pour la molécule de benzène était présente pour l'ensemble des conformères. Une étude des modes de vibration a montré que cette dynamique pouvait résister aux vibrations nucléaires. Ceci montre que, dans le cas de systèmes complexes, des dynamiques de migration de charges corrélées caractéristiques de certains constituants de la molécule pouvaient exister. Cela est prometteur pour l'étude de la migration de charges corrélées dans des systèmes complexes et pour le design de molécules aux propriétés spécifiques, permettant un contrôle des dynamiques de migration de charges corrélées.

Une dynamique de migration de charges corrélées entre la partie benzène et la partie amine de la phénylalanine a été proposée comme interprétation d'une expérience récente réalisée par F. Calegari et al<sup>58</sup>. Des exemples de dynamique de migrations de charges corrélées de ce type sont présentés en Fig. 1.29. Bien que ces dynamiques existent, leur survie en présence de différents conformères pour des molécules vibrationnellement excitées, n'est pas assurée. Nous continuons notre étude dans cette direction.

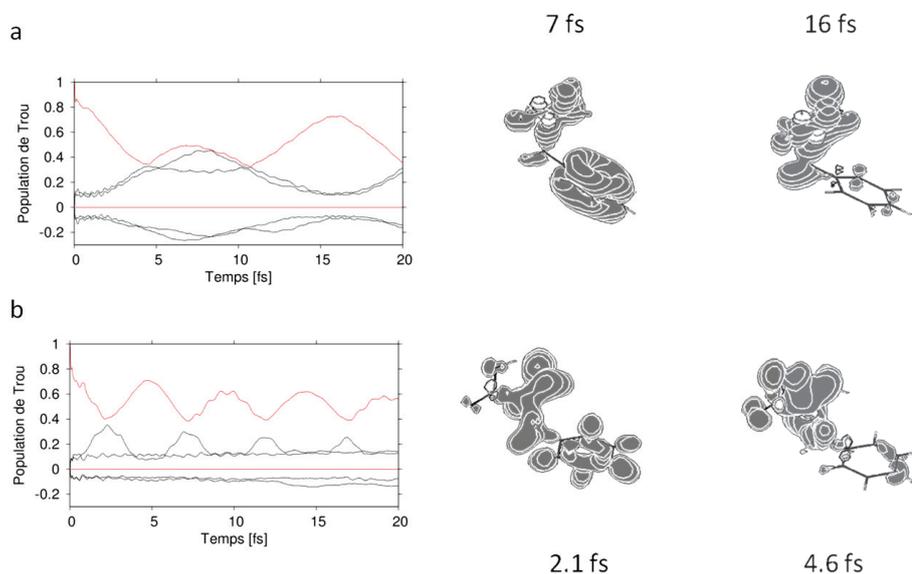


Fig 1. 29 :

*a : Dynamique résultant de l'ionisation de l'orbitale HOMO-19 du conformère 3*

*b : Dynamique résultant de l'ionisation de l'orbitale HOMO-17 du conformère 2*

## 1.7 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude des effets multi-électroniques et, en particulier, les migrations de charges corrélées, pour différentes molécules : le benzène, 4 HAPs (naphtalène, tétracène, pyrène et coronène) et une molécule d'intérêt biologique (phénylalanine). Une emphase particulière a été mise sur les possibilités apportées par ces systèmes pour la réalisation d'expériences. Nous avons tout d'abord montré une dynamique sub-femtoseconde intervenant pour la molécule de benzène après l'ionisation soudaine de son orbitale  $1a_{2u}$ , résistant pendant plusieurs périodes à l'effet de la dynamique nucléaire. Cette dynamique présente un cas favorable pour permettre pour la première fois l'observation expérimentale du mécanisme de migrations de charges corrélées (la période très courte de cette dynamique représente un challenge expérimentale, une dynamique de quelque femtoseconde survivant au vibration nucléaire serait encore plus favorable). Nous avons ensuite montré les similitudes des effets multi-électroniques au sein des molécules de HAPs à la fois linéaires et planaires. Deux éléments importants ont été mis en avant. Le premier est une migration de charges corrélées spécifique de respiration semblable à celle observée pour la molécule de benzène lors de l'ionisation d'une orbitale de de type  $\pi$  délocalisée sur le système. Nous avons ensuite montré la possibilité dans le cas de la phénylalanine, et ce, malgré la présence à température ambiante de 9 conformères, d'induire un mécanisme de migrations de charges corrélées semblable à celui observé pour le benzène. Nous avons donc observé qu'une dynamique particulière de migrations de charges corrélées demeurerait pour des systèmes proches, évoluant en fonction de la taille du système mais également dans le cas d'une molécule complexe constituée de différentes fonctions chimiques.

Cette étude montre l'importance des effets multi-électroniques au sein des molécules et les possibilités offertes par les nouvelles technologies laser. Nous aimerions maintenant discuter des limitations théoriques actuelles et des possibilités de développement.

La dynamique de migration de charges corrélées peut induire une dynamique nucléaire qui va pouvoir piéger le trou propagatif. Le temps de propagation dépend de la vitesse de relaxation non adiabatique par intersections coniques des états mis en jeu. L'étude quantitative de ce mécanisme nécessite le calcul simultané des dynamiques nucléaires et électroniques. Un tel type d'étude n'est pas réalisable actuellement. Plusieurs propositions ont été faites, l'utilisation de la dynamique Ehrenfest ou l'approximation Born- Oppenheimer dépendante du temps ont été proposées. Le développement de ces méthodes est capital, en effet, l'étude du couplage instantané entre électrons et noyaux constitue un autre mécanisme physique rendu observable grâce aux impulsions courtes UVX.

Le contrôle de la dynamique électronique sur des échelles de temps de l'ordre de la femtoseconde pourra mener à l'émergence de l'attochimie. Ceci nécessite la connaissance des migrations de charges corrélées induites par l'ionisation de la molécule étudiée, puis le contrôle de cette dynamique par un second champ laser. Le développement de méthodes de contrôles cohérents des dynamiques de migrations de charges corrélées est donc primordial.



# Chapitre 2 : Excitation UVX et relaxation non-adiabatique dans les HAPs

## 2.1 Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons étudier les possibilités offertes par les impulsions laser UVX pour l'étude des dynamiques électroniques et nucléaires femtosecondes. Ce type de recherche constitue la continuité logique des travaux menés dans le cadre de la femtochimie<sup>1</sup> traditionnelle. La femtochimie représente un domaine de recherches important et mature, permettant la compréhension et l'étude de la dynamique nucléaire (couplages par intersection conique, changements de conformations, transferts de charges, etc.) au sein de molécules. L'importance de la femtochimie n'est plus à démontrer, elle a permis de mieux comprendre et de contrôler les réactions chimiques photoinduites, et sa mise en pratique a valu à Ahmed Zewail le prix Nobel de chimie en 1999<sup>128</sup>. Les nouvelles sources de lumière UVX ultracourtes permettent d'appréhender de nouveaux processus dynamiques associés à la forte excitation et à l'ionisation de molécules. Une première série d'expériences de ce type a été menée sur plusieurs molécules diatomiques ou triatomiques par plusieurs groupes dans le monde :  $N_2$ <sup>129</sup>,  $O_2$ <sup>130</sup> et  $N_2O$ <sup>131</sup>. Ces expériences ont permis de mettre en évidence, en temps réel, des effets de brisures de l'approximation Born-Oppenheimer dans le cas d'états très excités. Cet effet est important pour des molécules plus complexes comme les bases de l'ADN puisqu'il est responsable de la photostabilité de ces molécules vis-à-vis de processus de photo-excitations. Elles ont également permis de mettre en évidence des effets multi-électroniques habituellement observés au moyen de rayonnements synchrotrons.

Le but de notre étude a été d'étendre ce type d'étude à des systèmes plus complexes. En effet, pour des systèmes plus complexes, il est prédit que de forts effets multi-électroniques devraient être présents lors d'une photoionisation VUV-UVX. Ces

effets multi-électroniques sont importants car ils favorisent la production d'électrons lents, ces électrons lents pouvant être capturés et conduire à des dommages comme, par exemple, dans le cas des protéines<sup>132</sup>. Les limitations expérimentales actuelles ne permettent pas l'étude résolue en temps de molécules aussi complexes que des protéines sous irradiation UVX. Notre groupe a porté ses efforts sur deux types de molécules modèles. La première famille de molécules abordées est d'intérêt biologique comme pour la caféine (molécule appartenant au groupe des purines, proche des bases de l'ADN)<sup>133</sup>. La seconde famille étudiée est celle des HAPs. Ces expériences font partie du travail de thèse d'A. Marciniak et représentent les premières expériences de ce type sur des systèmes moléculaires aussi complexes. L'étude des HAPs est particulièrement intéressante pour deux raisons. Premièrement, il s'agit de systèmes modèles : ces molécules sont rigides et stables vis-à-vis de la fragmentation (ce qui permet une génération efficace de cations excités stables suite à l'ionisation par une impulsion UVX). Deuxièmement, l'étude des HAPs excités est pertinente pour l'astrochimie. En effet, les HAPs sont supposés être présents en abondance dans les milieux interstellaires notamment sous forme cationique<sup>134</sup>. La connaissance des temps de vie des HAPs cationiques est déterminante pour savoir s'ils peuvent être responsables des bandes diffuses interstellaires (BIDs)<sup>135</sup> observées dans les mesures d'absorption réalisées par les télescopes.

Dans la suite, nous présenterons brièvement l'expérience réalisée par notre groupe sur une série de molécules HAPs ainsi que les résultats qui ont pu être obtenus. Nous aborderons ensuite le modèle théorique développé afin de permettre l'interprétation des résultats expérimentaux. Ce modèle est basé sur le traitement des effets de corrélation lors de la photoionisation et sur la prise en compte des couplages non-adiabatiques et des relaxations de population des états excités cationiques via des intersections coniques. Enfin, nous concluons sur les nouvelles possibilités offertes par les impulsions laser UVX pour l'étude des dynamiques femtosecondes au sein des espèces cationiques.

## 2.2 Approche expérimentale

### 2.2.1 Expériences

#### 2.2.1.1 Dispositif expérimental

L'expérience présentée dans ce chapitre est une expérience réalisée par Thomas Barilllot et Alexandre Marciniak au Max Born Institute (MBI) de Berlin, dans le groupe du Prof. Marc J. J. Vrakking, grâce à un projet LASERLAB-EUROPE porté par notre groupe. Dans la suite, nous décrirons les aspects expérimentaux en mettant une emphase particulière sur les aspects pertinents pour le développement d'un modèle théorique. Pour une description exhaustive de l'expérience et du traitement des données expérimentales, le lecteur intéressé est invité à consulter les références<sup>136</sup> et<sup>137</sup>.

La représentation du dispositif expérimental utilisé est représentée en Fig. 2.1. Le dispositif est composé de trois parties principales : la ligne de lumière du MBI, les appareils de mesure et la source de molécules. La ligne de lumière du MBI consiste en un faisceau laser femtoseconde initial de durée d'impulsion 35 fs, d'énergie 6 mJ par impulsion, de longueur d'onde 800 nm, à un taux de répétition de 1 kHz. Ces impulsions sont délivrées par un système laser commercial amplifié. Ce faisceau est séparé en deux, 70% du faisceau est dirigé vers la chambre de génération d'harmoniques, les 30% restant servant pour la recombinaison et pour réaliser les études pompe-sonde. Le premier faisceau IR intense permet la génération de lumière UVX par Génération de Hautes Harmoniques (HHG) dans une cellule de gaz. Les gaz Xe, Ar et Kr pouvaient être employés pour la génération. La génération d'harmonique, dans de telles conditions, permet d'obtenir un train d'impulsions UVX d'une durée totale typique de 25 fs, dont le spectre dépend du gaz générateur employé. Un film d'aluminium d'une épaisseur de 200 nm permet de filtrer le faisceau IR ayant servi à la génération d'harmoniques. Le filtre en aluminium a également pour conséquence de couper les harmoniques 9 et inférieures du

train d'impulsion UVX et de compresser la durée des impulsions grâce à la dispersion négative lors de la propagation de l'impulsion dans le filtre. Le faisceau UVX est ensuite recombinaé spatialement avec les 30% du faisceau infrarouge initial. Le retard temporel entre les 2 impulsions est contrôlé en changeant le chemin optique sur l'un des bras. Les appareils de mesures étaient constitués d'un spectromètre « Velocity Map Imaging » (VMI) et d'un spectromètre UVX. Deux sources pouvaient être utilisées : un jet de gaz rare permettant des mesures de calibration, et un four spécialement conçu pour s'adapter sur la ligne de lumière du MBI, afin de générer les molécules complexes au plus proche de la zone d'interaction. Les paramètres lasers ont pu être vérifiés grâce à l'emploi de la source de jets de gaz rare, du VMI (pour l'expérience le VMI a été exploité en mode temps de vol, pour la calibration il a été utilisé en mode spectroscopie d'électrons, cette versatilité a grandement simplifié les expériences) et à la réalisation de mesures RABBIT (Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions)<sup>5</sup>, Streaking<sup>138, 139</sup> et FROG-CRAB (Frequency Resolved Optical Gating – Complete Reconstruction of Attosecond Burst)<sup>140</sup>.

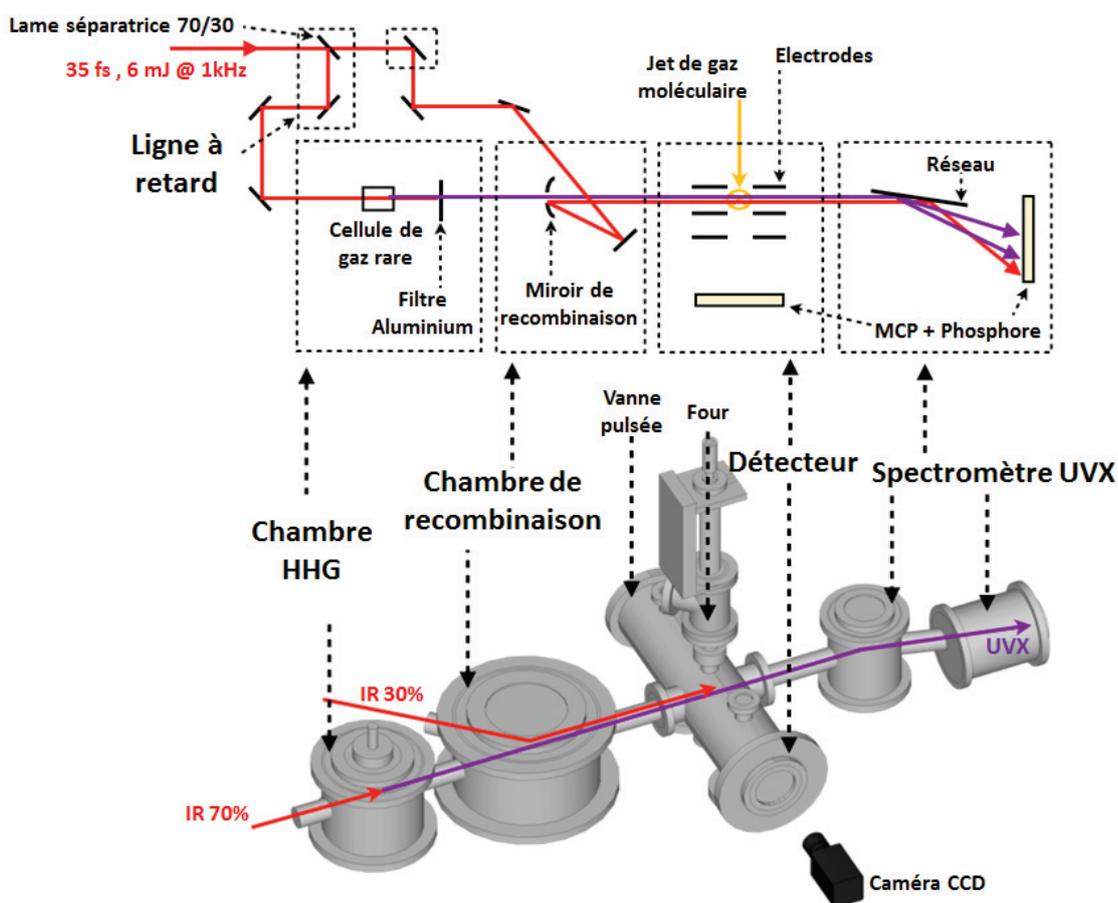


Figure 2.1 : Représentation du dispositif expérimental utilisé au MBI par notre groupe.

## 2.2.1.2 Résultats expérimentaux

L'expérience réalisée grâce au dispositif expérimental présenté précédemment a consisté en une expérience pompe-sonde sur une série de quatre HAP : le naphthalène ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), l'anthracène ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ), le tétracène ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ ) et le pyrène ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ). La mesure effectuée par le VMI en mode temps de vol a permis d'obtenir les variations du rendement d'espèces chargées positivement produites en fonction du délai pompe-sonde entre l'impulsion UVX et l'impulsion IR. À ce stade, une question peut apparaître. L'emploi du VMI permettant d'accomplir une spectroscopie d'électrons, pourquoi ne pas avoir utilisé le

spectre de photoélectrons comme observable expérimentale au lieu du taux de générations d'ions? En effet, le spectre de photoélectrons résolu en angle peut potentiellement renfermer plus d'informations. Cela n'a pas pu être réalisé pour deux raisons. La première est que, ces expériences étant de nos jours toujours extrêmement complexes, le rapport signal sur bruit reste faible, rendant plus difficile l'usage du spectre de photoélectrons à imagerie qui demande la collection d'un grand nombre de particules pour reconstruire la distribution de vitesse 3D. La seconde est que, pour des systèmes aussi complexes que les HAPs étudiés, l'interaction avec l'impulsion UVX permettant la population d'un très grand nombre d'états conduisant à un spectre de photoélectrons complexe, l'interprétation du spectre de photoélectrons demeure en grande partie hors de portée.

Deux spectres de masse typiques obtenus pour la molécule d'anthracène, avec l'impulsion IR seule ou UVX seule sont présentés en Fig. 2.2. La connaissance de ces spectres est importante pour l'interprétation et le traitement du signal pompe-sonde. On constate immédiatement, que dans le cas de l'impulsion IR seule, uniquement un pic d'ions parents est présent à la masse 178. Cela veut dire que l'impulsion IR est capable d'ioniser le système mais pas de le fragmenter ou de le double ioniser. Il faut noter que le nombre d'ions parents créés par l'impulsion IR seule est faible, et en particulier bien inférieur au nombre d'ions parents générés par l'impulsion UVX seule et apparaît seulement pour les plus hautes intensités IR. Le spectre de masse obtenu avec l'impulsion UVX montre la fragmentation de la molécule, ce qui était attendu pour de telles énergies de photons. L'aspect important est la présence significative d'ions parents doublement chargés. Ceci peut être expliqué par la stabilité des molécules HAP qui peuvent supporter deux charges positives sans se fragmenter.

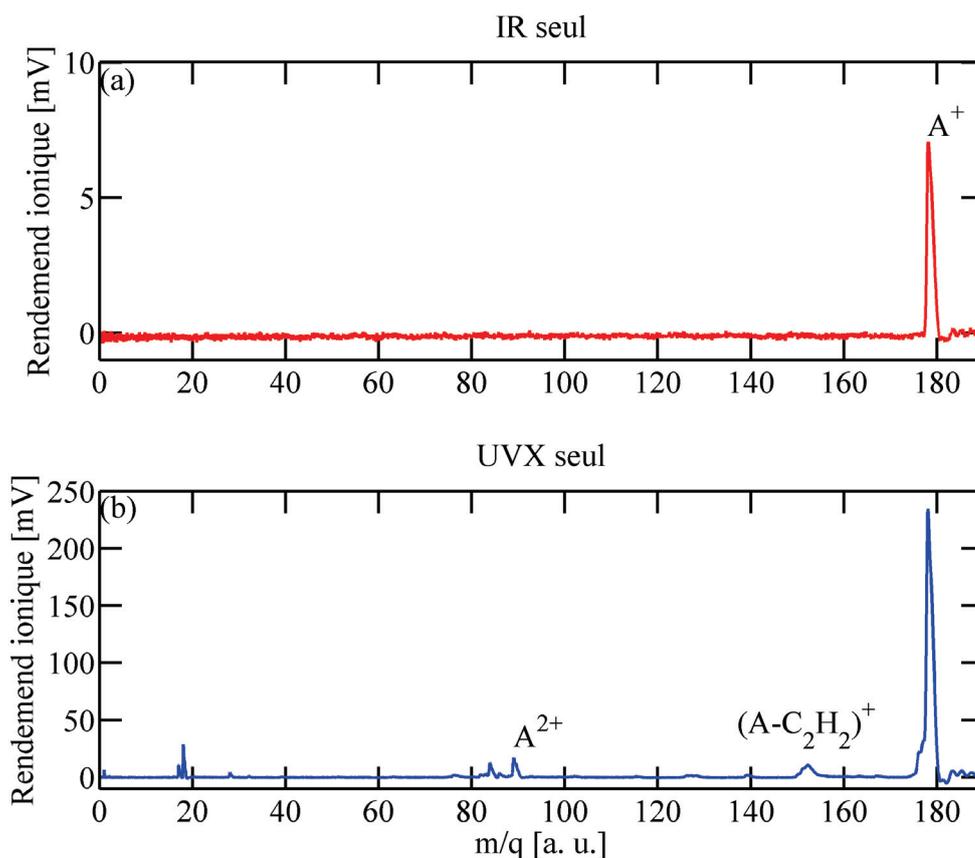


Figure 2.2<sup>137</sup> : Spectre de masse obtenu avec l'impulsion IR seul (haut) et UVX seul (bas) pour la molécule anthracène.

Un spectre de masse en fonction du délai pompe-sonde, pour la molécule d'anthracène, est présenté en Fig 2.3. Le spectre exposé met en évidence les effets à deux couleurs. En effet, les signaux obtenus avec l'impulsion UVX seule ou l'impulsion IR seule ont été soustraits du signal total afin d'obtenir le spectre présenté selon la formule suivante :

Eq 2.1

$$\Delta S = \left( S_{XUV+IR} - (S_{XUV} + S_{IR}) \right)$$

Plusieurs dynamiques sont observables. Des dynamiques lentes, d'environ 100 picosecondes, sont présentes dans les fragments. Ces dynamiques sont particulièrement visibles pour les fragments (anthracène-H)<sup>+</sup> et (anthracène-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>. Une autre dynamique est particulièrement frappante, il s'agit de la dynamique présente durant quelques dizaines

de femtosecondes dans la molécule d'anthracène doublement ionisée. On constate ici l'intérêt d'utiliser les molécules HAPs. Effectivement, ces molécules étant rigides et dur à fragmenter, il est possible d'observer des dynamiques importantes dans la molécule doublement chargée. Une dynamique similaire a été observée pour les molécules anthracène, pyrène et tétracène. Le signal pompe-sonde à deux couleurs pour le signal d'ions parents doublement chargés, est présenté en Fig. 2.3.

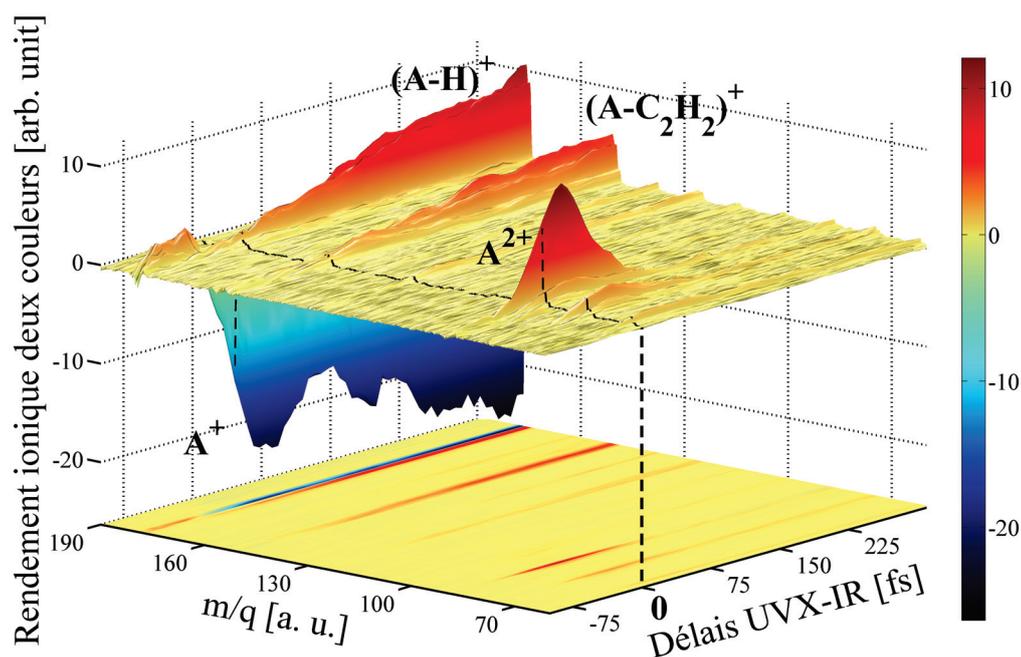


Figure 2.3<sup>137</sup>. Spectre de masse typique obtenu pour la molécule d'anthracène.

Afin d'extraire les temps de vie qui caractérisent ces dynamiques mesurées, nous avons exploité une procédure d'ajustement. La procédure d'ajustement a été réalisée avec le minimum de paramètres ajustables. Elle a nécessité l'emploi d'une gaussienne pour représenter la corrélation croisée entre l'impulsion IR et l'impulsion UVX et un déclin exponentiel représentant la durée de vie de la dynamique sondée. La formule utilisée pour la procédure d'ajustement est :

Eq 2.2

$$\Delta S_{Fit, M2+} = (A_{Fit} \exp(-(t-t_0)/\tau_{decay}) + A_{step}) \otimes \exp(-4\ln(2)(t/\tau_{crossco})^2) \otimes Heaviside(t-t_0)$$

où  $A_{Fit}$  représente l'amplitude du signal,  $A_{step}$  représente l'amplitude du palier de la dynamique,  $t_0$  représente le temps pour lequel les impulsions IR et UVX sont superposées,  $\tau_{decay}$  représente le temps de vie de la dynamique et  $\tau_{crossco}$  représente la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne qui tient compte de la corrélation croisée entre l'impulsion IR et l'impulsion UVX. Les temps de vie obtenus sont de 29 +/- 5 fs pour le naphthalène, 32 +/- 3 fs pour l'anthracène, 37 +/- 3 fs pour le pyrène et 55 +/- 22 fs pour le tétracène (voir Fig. 2.4). Il faut noter que, dans tous les cas, la même asymétrie du signal est présente. Donc à priori pour toutes les molécules étudiées, seule une dynamique pompe UVX sonde IR est présente (pour notre résolution temporelle). La stabilité de la dynamique observée, en fonction de deux paramètres lasers importants, a été testée. Il s'agit de l'intensité IR et du spectre d'harmoniques (c'est à dire du gaz générateur utilisé). Dans les deux cas, le temps de vie de la dynamique observée demeure quasi-inchangé, ceci peut être vu en Fig. 2.5.

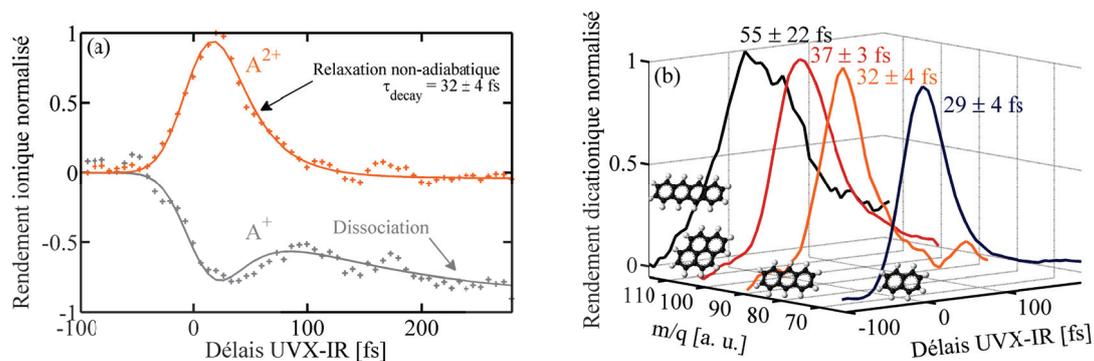


Figure 2.4<sup>137</sup>.

Gauche : Spectre de masse typique obtenu pour la molécule d'anthracène pour le signal de cations et de dications.

Droite : Signal pompe-sonde de dications pour les quatre molécules étudiées.

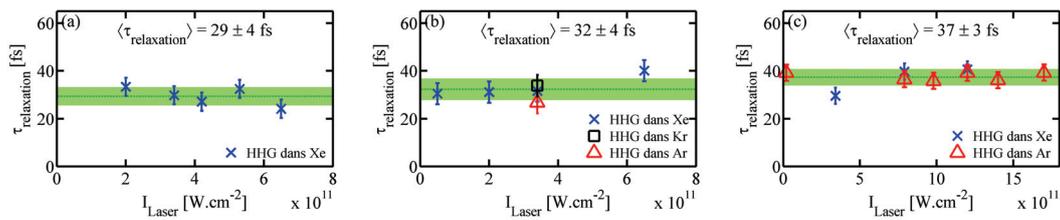


Figure 2.5<sup>137</sup>. Étude de la stabilité de la durée de vie observée en fonction des paramètres laser (gaz générateurs et intensité IR) pour les molécules de naphthalène (a), anthracène (b) et pyrène (c).

### 2.2.1.3 Discussion sur les résultats expérimentaux

Nous allons maintenant étudier les résultats extraits des données expérimentales afin d'obtenir une interprétation. Tout d'abord, la dynamique que nous allons étudier en détail est observée pour des molécules doublement chargées. La première information à noter est que l'augmentation du signal d'ions doublement chargés est accompagnée d'une dépopulation du signal d'ions simplement chargés (voir Fig. 2.4). Ceci montre que nous observons une dynamique intervenant au sein de la molécule simplement chargée et que, dans le cas où nous ne la sonderions pas, elle mènerait à un ion simplement chargé stable. Ensuite, nous constatons que l'intensité du champ IR et le spectre d'harmoniques n'ont pas d'influence sur le temps de vie mesuré mais uniquement sur l'intensité du signal. Dans le cas du champ IR, cela montre que la dynamique de relaxation sondée ne dépend pas de la sonde et, dans le cas de l'impulsion UVX, ne dépend pas des plus hautes harmoniques du spectre. À ce stade, plusieurs mécanismes de relaxation peuvent être envisagés.

Une relaxation radiative par émission de photons pourrait être considérée. Une molécule excitée peut émettre des photons dans le domaine infrarouge par transition entre états vibrationnels ou des photons dans le domaine ultra-violet/visible par transition entre états électroniques. Le temps de vie typique d'émission de photon des états impliqué dans notre expérience est de l'ordre de 10<sup>-9</sup> s bien supérieure aux durées de vie mesurées. Ceci confirme l'impossibilité que cette dynamique provienne d'une relaxation radiative.

Un autre type de relaxation possible est une relaxation par couplage non-adiabatique. Dans ce cas, l'impulsion UVX pompe peuplerait des états cationiques qui se relaxeraient par couplages vibroniques, cette relaxation étant sondée par l'impulsion IR. On comprend dans ce cas l'invariance du temps de vie observée par rapport au spectre d'harmoniques. En effet, les états mis en jeu sont ceux en dessous du seuil de double ionisation des molécules étudiées et tous les spectres d'harmoniques utilisés possèdent des harmoniques d'énergie suffisante pour les peupler. La différence d'efficacité observée provient directement du spectre d'absorption des HAPs<sup>141</sup> (en particulier le pic d'absorption centré à environ 17 eV atteignant les 400 Mbarn pour la molécule de tétracène). Effectivement, l'absorption des HAPs est plus forte pour les harmoniques basses (11, 13, 15) donc le signal sera plus important pour les gaz générateurs produisant une harmonique maximale plus faible. Dans notre cas, le gaz Xe (harmonique maximale 21) sera plus efficace que le Kr (harmonique maximale 25) qui sera lui-même plus efficace que pour l'Ar (harmonique maximale 31). Le cas de l'impulsion IR est plus complexe. En effet, le spectre obtenu avec l'impulsion IR seule présente une faible ionisation des molécules. Cela implique que, pour les intensités étudiées, une absorption multi-photonique est possible et que l'impulsion infrarouge, pour les plus hautes intensités, peut même ioniser l'état fondamental du neutre. Nous constatons cependant que le changement d'un ordre de grandeur de l'intensité de l'impulsion IR n'induit pas de changement de la durée de vie observée. Cela implique qu'en augmentant l'intensité de l'impulsion sonde nous ne sommes pas en mesure de sonder des états de plus en plus profond mais que nous sondons dans tous les cas le temps de vie d'un état ou d'un groupe d'états toujours identiques. L'augmentation légère du temps de vie observé en fonction de la taille des HAPs et la forte densité d'états, présente pour les énergies utilisées, laissent à penser que nous sondons le temps de vie d'un groupe d'états. L'impossibilité de sonder des états plus profonds peut s'expliquer par l'augmentation de la probabilité de fragmentation lorsque nous augmentons la non-linéarité de l'impulsion IR. Pour des ordres de non-linéarités trop importants, la molécule fragmente, empêchant d'observer les temps de vie des états plus profonds dans le signal d'ions doublement chargés.

Nous avons donc proposé, à partir des observations expérimentales, une dynamique de relaxation non-adiabatique au sein des molécules simplement chargées excitées (espèces radicalaires excitées) qui sont créées suite à la photoionisation par l'impulsion UVX des molécules neutres. Afin de mieux comprendre la photophysique mise en jeu dans cet expérience, nous allons développer un modèle théorique. Ce modèle est présenté dans la suite de ce chapitre.

## 2.3 Approche théorique

### 2.3.1 Introduction

Les résultats expérimentaux obtenus et leur traitement présentés précédemment permettent de supposer que nous avons observé une dynamique de relaxation par couplages vibroniques au sein des molécules HAPs cationiques étudiées. La confirmation de cette interprétation nécessitait la réalisation d'un modèle théorique. L'élaboration de ce modèle comportait plusieurs contraintes. Une modélisation complète de l'expérience aurait nécessité une étude conjointe des dynamiques électroniques et nucléaires plus la prise en compte de l'interaction entre une impulsion laser UVX en régime mono-photonique et une impulsion laser IR en régime multi-photonique, tout en séparant les contributions venant de la simple ionisation et celle venant de la double ionisation. De plus, cela aurait dû être accompli sur des systèmes complexes caractérisés par un très grand nombre de degrés de libertés. Malheureusement, les capacités de calcul actuelles ne permettent pas d'exécuter une telle simulation. Il a donc été nécessaire de limiter notre modèle aux aspects essentiels, et de limiter l'étude à la seule molécule de naphthalène. Toutefois, les effets étant très similaires pour les différentes molécules, l'étude du naphthalène suffira à confirmer l'interprétation. L'élément le plus important pour la confirmation de notre interprétation est la prise en compte de l'excitation UVX et des couplages vibroniques au sein de la molécule de naphthalène. La symétrie importante de cette molécule permet

l'écriture d'un hamiltonien effectif de type couplage vibronique<sup>142</sup>. Afin d'écrire cet hamiltonien, il est nécessaire de connaître les états mis en jeu. Ici, la contrainte énergétique induite par l'impulsion UVX implique que les états cationiques peuplés sont, au moins en partie, des états à caractère multi-électronique. Nous avons choisi d'utiliser la méthode ADC afin de connaître ces états (voir le chapitre 1 pour une description complète de la méthode ADC). L'obtention du temps de vie des états identifiés a ensuite été obtenue par propagation de paquet d'onde en employant l'algorithme Multi Configuration Time Dependent Hartree (MCTDH)<sup>143</sup>. On constate donc la séparation du problème en trois étapes, et que notre modèle représente bien les états peuplés, le couplage vibronique et le temps de vie des états. Nous n'avons pas modélisé l'effet de l'impulsion sonde. Elle serait cependant nécessaire à une comparaison directe entre expérience et théorie.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Alexander I. Kuleff de l'université d'Heidelberg ainsi que le groupe de Susanta Mahapatra de l'université d'Hyderabad. Dans la suite, nous allons présenter en détail chaque partie du modèle théorique employé.

## 2.3.2 Spectre d'ionisation

La première partie du modèle consiste en la connaissance des états peuplés lors de l'interaction entre l'impulsion UVX et la molécule étudiée, dans le cas de notre modèle, la molécule de naphthalène. Le spectre d'ionisation obtenu avec la méthode ADC(3)/cc-pVDZ de la molécule de naphthalène est présenté en Fig. 2.5, les spectres d'ionisation obtenus avec la méthode ADC(3) pour les autres HAPs étudiés expérimentalement sont présentés en Fig. 2.6 (une étude détaillée des spectres d'ionisation est présentée dans le chapitre 1). On constate une nouvelle fois la grande ressemblance entre tous les spectres d'ionisation présentés. On retrouve la zone où les configurations 1h pures sont dominantes jusqu'à une dizaine d'eV, puis la zone où les configurations 2h-1p sont très présentes jusqu'à 20 eV, suivie de la disparition quasi complète du caractère d'orbitale moléculaire. Cette ressemblance vient évidemment du

fait que toutes les molécules étudiées contiennent uniquement du carbone et de l'hydrogène, et qu'elles ont toutes des structures moléculaires similaires. Comme expliqué dans le chapitre 1, l'augmentation de la taille de la molécule conduit à une augmentation de la densité électronique et à une compression du spectre. Attardons nous maintenant sur le cas du naphthalène. Les états qui nous intéressent tout particulièrement sont ceux situés dans un intervalle compris entre le seuil de double ionisation de la molécule de naphthalène, de 21.5 eV<sup>144</sup>, et l'énergie de quelques photons IR à 800 nm (1.55 eV). Nous observons sur le spectre d'ionisation qu'un très grand nombre d'états sont présents dans cette zone. Il n'est pas possible de prendre en compte tous les états dans le cadre du développement non-adiabatique que nous souhaitons réaliser. Nous avons donc naturellement choisi les états possédant la plus grande force d'oscillateur. En effet, la force d'oscillateur de chaque état est directement reliée à l'importance de sa population lors de l'interaction entre la molécule et l'impulsion laser. Ce choix nous a donc conduit à considérer les états les plus peuplés à la suite de l'interaction. Il faut noter ici que la force d'oscillateur n'est, par contre, en aucun cas reliée à l'importance des intersections coniques entre deux états. Cependant, dans le cas où nous ne pouvons pas prendre en compte tous les états, la prise en compte des états initialement peuplés reste le plus pertinent. Ceci a aussi l'intérêt de couvrir une gamme variée d'états qui donnent une image représentative de la structure électronique de la molécule. Ces états sont les états  $a_g$  (16,186 eV),  $b_{2u}$  (16,613 eV),  $b_{2u}$  (16.636 eV),  $b_{3g}$  (16.787 eV),  $b_{2u}$  (16.926 eV),  $a_g$  (18.907 eV),  $a_g$  (19.537 eV),  $b_{1u}$  (19.7421 eV) et  $b_{2u}$  (20.096 eV). Ils seront numérotés de 1 à 9.

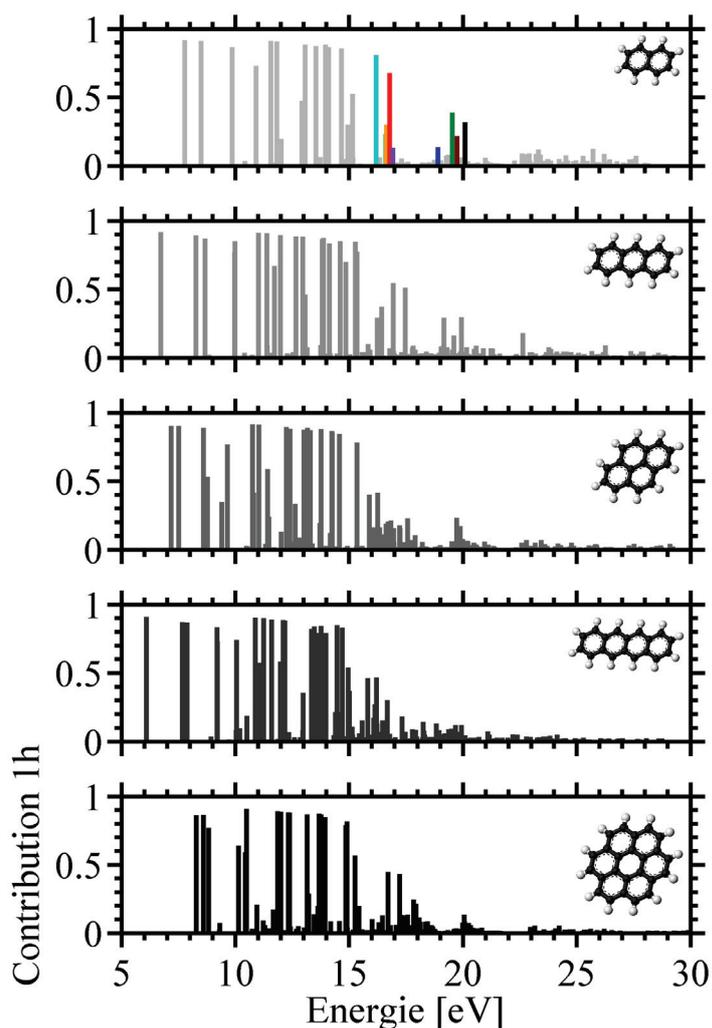


Figure 2.6<sup>137</sup>. Spectre d'ionisation ADC(3) des molécules de naphthalène, anthracène, pyrène, tétracène et coronène (une étude complète de ces spectres est présentée dans le chapitre 1). Les états  $a_g$  16,186 eV (cyan),  $b_{2u}$  16,613 eV (vert),  $b_{2u}$  16.636 eV (jaune),  $b_{3g}$  16.787 eV (rouge),  $b_{2u}$  16.926 eV (violet),  $a_g$  18.907 eV (bleu),  $a_g$  19.537 eV (vert foncé),  $b_{1u}$  19.7421 eV (marron) et  $b_{2u}$  20.096 eV (noir) sont représentés.

Il nous faut maintenant connaître le comportement de ces états vis-à-vis des vibrations nucléaires. Les modes propres de vibration de la molécule de naphthalène ont été calculés au niveau B3LYP/cc-pVDZ, et sont présentés en table 2.1. Les modes propres de vibration de la molécule naphthalène sont en majorité des modes globaux ou des modes d'élongation de plusieurs liaisons CC ou CH. Seuls quelques modes

d'élongation de liaison CC sont localisés sur la liaison entre les deux cycles ou sur les deux liaisons opposées les plus extérieures. Ces types de mode sont attendus pour une molécule très symétrique. Cela nous apprend cependant que les dynamiques de relaxation que nous observons proviennent pour certaines d'un très grand nombre de modes contrairement, par exemple, à une relaxation par changement de conformation, qui impliquerait des modes spécifiques. Il est donc nécessaire d'étudier l'ensemble des modes pouvant coupler nos états. Nous sommes intéressés par le couplage entre 9 états de symétries  $a_g$ ,  $b_{3g}$ ,  $b_{1u}$  et  $b_{2u}$ . D'après les règles de sélection, seuls les modes propres de vibration de symétries  $a_g$ ,  $b_{3g}$ ,  $b_{1u}$  et  $b_{2u}$ , soit 33 des 48 modes de vibration propres de la molécule de naphthalène, peuvent coupler les états sélectionnés dans notre modèle. Nous avons calculé le spectre d'ionisation de la molécule de naphthalène pour des déformations de  $-2 q_i$  à  $2 q_i$  par pas de  $0.25 q_i$  plus les déformations de  $0.1 q_i$  et  $-0.1 q_i$  (où  $q_i$  représente la coordonnée normale du mode  $i$ ). Chaque mode de vibration possédait donc 19 points, pour un total de 595 spectres d'ionisation ADC(3) différents. La représentation des états utilisés dans notre modèle suivant le mode  $a_g$  à  $1624.6595 \text{ cm}^{-1}$  est présentée en Fig. 2.7. On retrouve la présence de deux groupes d'états séparés par un gap en énergie de 1.5 eV pour les états sélectionnés dans notre étude. Une discontinuité aux abords de la position d'équilibre apparaît. Ceci est générale dans le cas des courbes non diabatisées et est dû aux variations brutales de l'énergie des états, à cause de la modification de la symétrie de la molécule. D'autres discontinuités apparaissent, elles sont liées à la présence de croisements évités au sein de chaque symétrie. Nous notons également la faible variation en énergie des états en fonction de la coordonnée normale, ce qui était également le cas pour le benzène (voir chapitre 1). La connaissance des courbes d'énergie potentielle des 9 états de notre modèle va nous permettre dans le paragraphe suivant de développer un Hamiltonien effectif de couplages vibroniques.

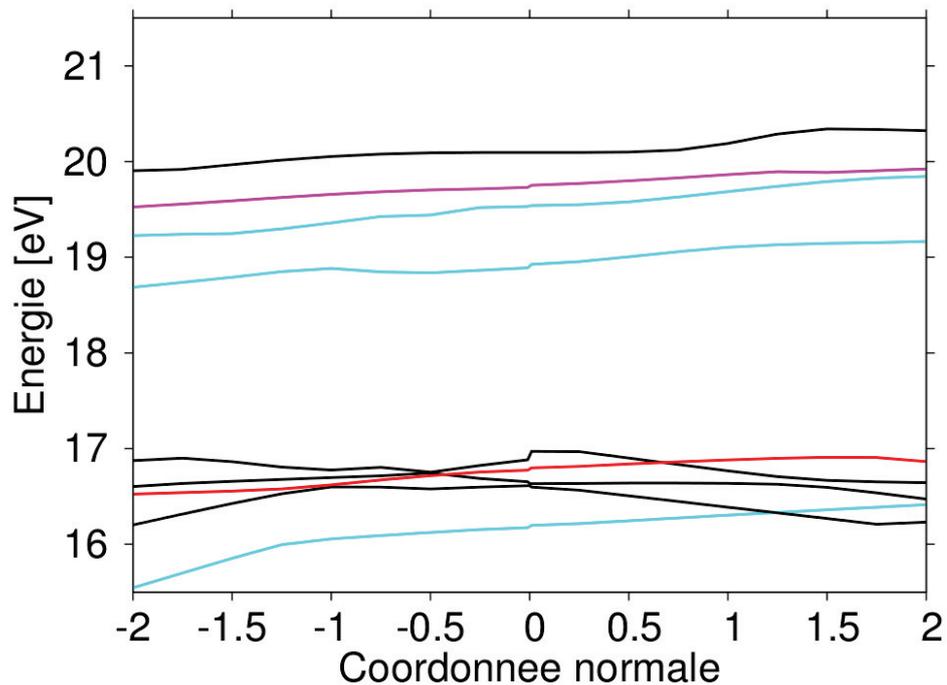


Figure 2.7. Représentation des neuf états de notre modèle suivant le mode normal  $a_g$  à  $1624.6595 \text{ cm}^{-1}$ . Les états de symétrie  $a_g$  sont représenté en cyan, l'état de symétrie  $b_{1g}$  est représenté en violet, les états de symétrie  $b_{2g}$  sont représentés en noir et l'état de symétrie  $b_{3g}$  est représenté en rouge.

Symétrie	Freq [cm <sup>-1</sup> ]	Nature	Symétrie	Freq [cm <sup>-1</sup> ]	Nature
b <sub>3u</sub>	167.8721	Flexion	b <sub>1u</sub>	1138.4917	Mode cyclique
a <sub>u</sub>	182.0290	Torsion	b <sub>3g</sub>	1160.9800	Élongation CC
b <sub>1u</sub>	355.7050	Pliage	b <sub>2u</sub>	1169.6984	Mode cyclique
b <sub>1g</sub>	377.3045	Torsion	a <sub>g</sub>	1170.0780	Mode cyclique
b <sub>2g</sub>	451.0918	Torsion	b <sub>3g</sub>	1254.7267	Élongation CC
b <sub>3u</sub>	462.8922	Pliage	b <sub>2u</sub>	1254.8241	Respiration cyclique
b <sub>3g</sub>	505.7164	Pliage	b <sub>1u</sub>	1276.9448	Mode cyclique
a <sub>g</sub>	514.3014	Élongation CC	b <sub>1u</sub>	1406.4140	Wagging
b <sub>2g</sub>	534.6559	Pliage	a <sub>g</sub>	1458.2815	Élongation CC
a <sub>u</sub>	558.5105	Torsion	b <sub>3g</sub>	1484.0401	Wagging
b <sub>2u</sub>	618.0303	Élongation CC	a <sub>g</sub>	1490.0301	Wagging
b <sub>1g</sub>	721.1172	Pliage CH	b <sub>2u</sub>	1494.7206	Élongation CC
a <sub>g</sub>	771.1479	Élongation CC	b <sub>2u</sub>	1561.4071	Élongation CC
b <sub>3u</sub>	784.5814	Pliage CH	a <sub>g</sub>	1624.6595	Basculement
b <sub>1u</sub>	802.7003	Pliage CC	b <sub>1u</sub>	1637.0430	Élongation CC
a <sub>u</sub>	837.2931	Pliage CH	b <sub>3g</sub>	1688.5621	Basculement
b <sub>2g</sub>	849.5569	Basculement	b <sub>3g</sub>	3202.9537	Élongation CH
b <sub>1g</sub>	924.2775	Pliage CH	b <sub>1u</sub>	3204.2796	élongation CH
b <sub>3g</sub>	930.9896	CCC symétrique	b <sub>2u</sub>	3207.0381	Élongation CH
b <sub>3u</sub>	931.8529	Pliage CH	a <sub>g</sub>	3209.1777	Élongation CH
a <sub>u</sub>	933.1173	Pliage CH	b <sub>3g</sub>	3224.4851	Élongation CH
b <sub>2g</sub>	950.7724	Pliage CH	b <sub>1u</sub>	3225.0165	Élongation CH
b <sub>2u</sub>	1042.1323	Élongation CC	b <sub>2u</sub>	3237.9300	Élongation CH
a <sub>g</sub>	1050.8268	Élongation CC	a <sub>g</sub>	3238.7650	Élongation CH

Table 2.1. Symétries, fréquences et natures des modes normaux de vibration de la molécule naphthalène.

### 2.3.3 Couplage Vibronique

Nous avons donc utilisé un Hamiltonien modèle pour les neuf états de la molécule de naphthalène. Cet Hamiltonien est basé sur la théorie des couplages non-adiabatiques vibroniques<sup>145</sup> et prend en compte les règles de sélections quantiques. Cet Hamiltonien peut être schématiquement écrit sous la forme :

$$\text{Eq. 2.3} \quad H = (\tau_N + v_0) \mathbf{1}_9 + \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} & W_{14} & W_{15} & W_{16} & W_{17} & W_{18} & W_{19} \\ & W_{22} & W_{23} & W_{24} & W_{25} & W_{26} & W_{27} & W_{28} & W_{29} \\ & & W_{33} & W_{34} & W_{35} & W_{36} & W_{37} & W_{38} & W_{39} \\ & & & W_{44} & W_{45} & W_{46} & W_{47} & W_{48} & W_{49} \\ & & & & W_{55} & W_{56} & W_{57} & W_{58} & W_{59} \\ & & & & & W_{66} & W_{67} & W_{68} & W_{69} \\ & & \text{c.c.} & & & & W_{77} & W_{78} & W_{79} \\ & & & & & & & W_{88} & W_{89} \\ & & & & & & & & W_{99} \end{pmatrix}$$

où  $\mathbf{1}_9$  représente la matrice unité de dimension 9 et le terme  $(\tau_N + v_0)$  représente l'Hamiltonien de l'état fondamental non perturbé de la molécule de naphthalène neutre, où  $\tau_N$  représente le terme d'énergie cinétique des noyaux et  $v_0$  l'énergie potentielle de vibration et c.c. désigne le complexe conjugué. Ces termes s'écrivent :

Eq 2.4

$$\tau_N = \frac{-1}{2} \sum_i \omega_i \frac{\delta^2}{\delta q_i^2}$$

Eq 2.5

$$v_0 = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i q_i^2$$

où  $\omega_i$  représente la fréquence harmonique du mode propre de vibration  $i$ ,  $q_i$  représentant la coordonnée associée au mode normal  $i$ .

Les éléments diagonaux  $W_{ii}$  représentent les énergies diabatiques des 9 états de notre modèle et les termes non diagonaux  $W_{ij}$  représentent les énergies des couplages entre ces états. Ces éléments sont exprimés sous la forme d'une expansion de Taylor autour de la géométrie d'équilibre :

Eq. 2.6

$$W_{jj} = E_0^j + \sum_{i \in a_g} \kappa_i^{(j)} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in \text{tous}} \gamma_i^{(j)} q_i^2; j \in 1, 2, \dots, 9$$

Eq. 2.7

$$W_{jk} = \sum \lambda_i^{(jk)} q_i; jk \in 12, 13, 14, \dots, 89 \quad j \neq k$$

où  $E_0^j$  représente l'énergie d'ionisation de l'état  $j$ ,  $\kappa_i^{(j)}$  et  $\gamma_i^{(j)}$  représentent les paramètres de couplages linéaires et de second ordre de l'état  $j$  pour le mode normal  $i$ ,  $\lambda_i^{(jk)}$  représente le couplage au premier ordre entre les états  $j$  et  $k$  suivant le mode normal  $i$ . Ces paramètres sont obtenus en utilisant un ajustement de type méthode des moindres carrés sur les courbes d'énergie potentielle ADC(3).

Les courbes d'énergie potentielle pour les 9 états du modèle suivant les modes symétriques  $a_g$  est donnée en Fig 2.8. On observe que les modes étudiés forment deux groupes d'états. Un groupe formé des états 1, 2, 3, 4, 5 et un groupe formé des états 6, 7, 8, 9. Comme présenté précédemment, notre modèle va nous permettre d'estimer le temps de relaxation des états au sein de ces deux sous-groupes. Ces courbes ont donc permis d'obtenir les termes nécessaires à l'écriture d'un Hamiltonien modèle. Les énergies d'équilibre des 9 états étudiés ainsi que les minimas d'énergie des intersections coniques pour chaque couple d'états sont présentés dans la table 2.2. Une différence faible entre énergie d'équilibre et minimum d'énergie des intersection coniques entre deux états favorisera le couplage vibronique et pourra potentiellement conduire à une relaxation rapide. A l'inverse un écart important impliquera que les deux états ne sont que très peu couplés, ainsi un transfert de population entre eux sera très improbable. Maintenant nous allons obtenir le temps de vie de ces états grâce à l'algorithme MCTDH.

État	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	16.07	16.27	16.47	16.72	16.41	23.54	26.75	31.15	59.58
2		16.17	16.46	16.65	16.60	20.90	24.01	23.02	24.97
3			16.45	16.64	16.53	25.54	38.39	26.03	36.74
4				16.61	16.63	21.61	24.70	31.24	31.65
5					16.41	22.38	24.32	25.47	30.25
6						18.68	24.62	21.09	23.22
7							19.33	19.57	20.50
8								19.56	20.14
9									19.94

*Table 2.2. Énergie d'équilibre estimée (valeur diagonale) et énergie minimale des intersections coniques entre couples d'états (valeur hors diagonale) pour les neuf états de notre modèle pour la molécule de naphthalène. Toutes les valeurs sont données en eV.*

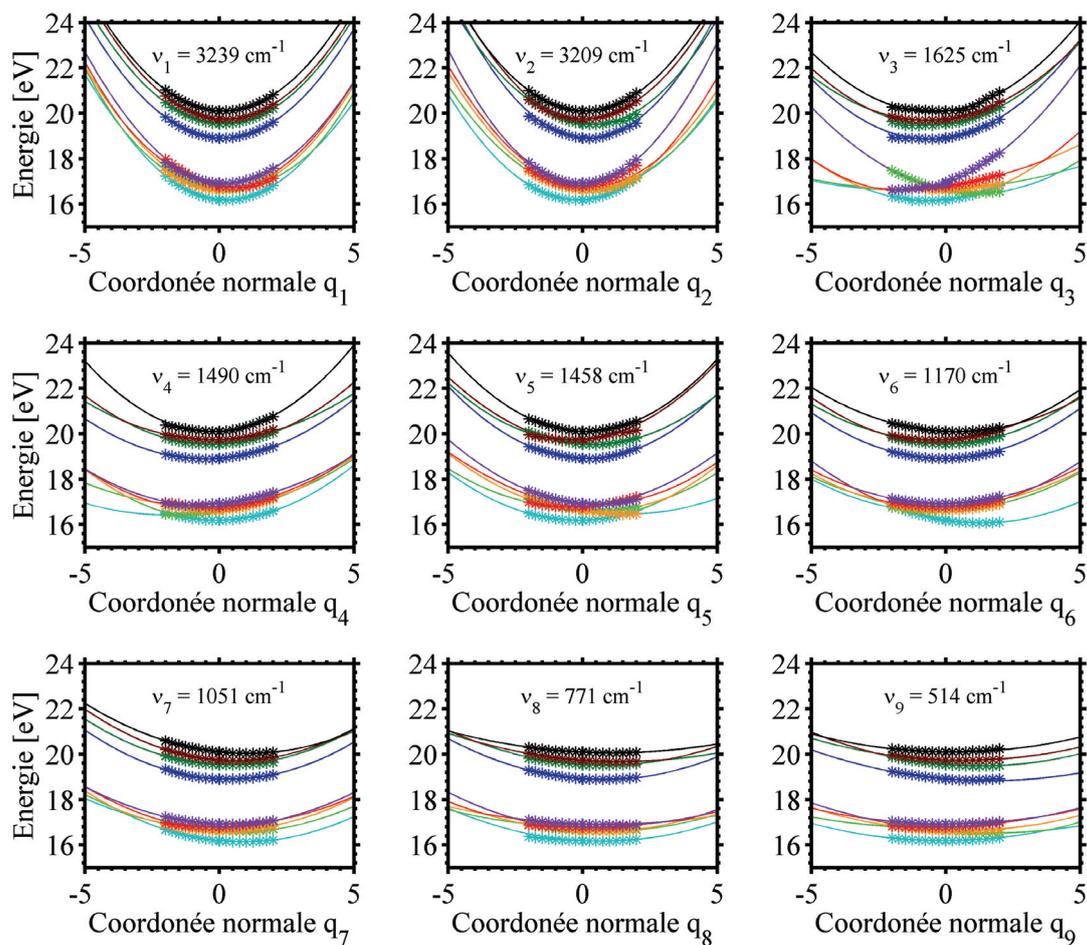


Figure 2.8<sup>137</sup>. Surfaces d'énergies potentielles des neuf états de notre modèle suivant les neuf modes symétriques  $a_g$  (la fréquence de chaque mode propre de vibration est indiqué en incert). Le code couleur est le même que pour la figure 2.6.

## 2.3.4 Multiconfigurational Time Dependent Hartree (MCTDH)

Afin d'obtenir le temps de vie des états étudiés grâce au Hamiltonien modèle présenté précédemment, nous avons utilisé la méthode de propagation de paquets d'ondes MCTDH suivant l'implémentation d'Heidelberg<sup>146</sup> (les détails sur la méthode et son implémentation numérique peuvent être trouvés dans la référence<sup>147</sup>). MCTDH est une méthode de grille basée sur une représentation de variables discrètes (DVR)<sup>148 149</sup> permettant la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Elle est en particulier utilisable pour simuler la dynamique d'un système nucléaire évoluant sur un groupe de surfaces d'énergies potentielles couplées. Il s'agit donc d'un traitement quantique de la dynamique électro-nucléaire d'un système moléculaire. L'efficacité de cette méthode provient de la réduction de toutes les quantités multidimensionnelles en quantités monodimensionnelles, en appliquant la méthode de champ moyen (méthode dite Hartree). Lors des simulations, le paquet d'onde initial a été obtenu en réalisant une projection de la fonction d'onde de l'état fondamental vers le niveau final considéré suivant le principe de Franck-Condon. 9 propagations MCTDH ont été effectuées, une pour chaque état considéré dans notre modèle. La propagation a été réalisée en tenant compte des neuf états et de 29 modes de vibrations. On constate ici l'utilisation de 29 modes parmi les 33 modes pouvant coupler ces états (quatre modes non convergés ont été exclus du modèle, les faibles fréquences associées à ces modes indiquent toutefois qu'ils auraient une influence négligeable aux échelles de temps rapide). Les paramètres de la propagation MCTDH peuvent être trouvés en table 2.3.

Modes normaux	Base SPF	Base primitive
( $v_7, v_{18}, v_{32}, v_{43}, v_{37}, v_5$ )	(8, 10, 8, 10, 12, 10, 8, 12, 10)	[6, 2, 5, 5, 4, 6]
( $v_{36}, v_6, v_{30}, v_{42}, v_3, v_{19}$ )	(8, 10, 10, 8, 8, 10, 12, 10, 8)	[5, 7, 4, 5, 6, 4]
( $v_{23}, v_2, v_{35}, v_8, v_{41}, v_{29}$ )	(12, 8, 10, 8, 8, 10, 12, 10, 8)	[2, 3, 5, 6, 5, 4]
( $v_4, v_{31}, v_{44}, v_{38}, v_{40}, v_1$ )	(8, 8, 10, 12, 10, 10, 8, 12, 10)	[6, 5, 5, 4, 5, 4]
( $v_{34}, v_{33}, v_{22}, v_{39}, v_9$ )	(8, 10, 12, 8, 12, 10, 8, 10, 12)	[5, 5, 4, 5, 8]

Table 2.3.

*Gauche : Groupe de modes normaux traités comme une seule particule.*

*Centre : La base SPF est le nombre de fonctions de particules seules utilisés.*

*Droite : La base primitive est le nombre de fonctions DVR d'oscillateurs harmoniques, dans le système de coordonnées requis pour représenter la dynamique du système le long des modes normaux pertinents. La base primitive pour chaque particule est un produit de bases à une dimension.*

Le résultat des 9 propagations MCTDH (une pour une population initiale de chaque état présent dans notre modèle) est présenté en Fig. 2.9. On constate plusieurs types de relaxation de temps caractéristiques très différents. Tout d'abord, une dynamique très lente (voire inexistante) pour les états 1, 2 et 6. Ceci s'explique par un faible couplage aux autres états. Il faut considérer que notre modèle ne contient qu'une partie des états, par conséquent, dans le cas réel, certains états pourraient relaxer et ne seraient pas stables. Ensuite, nous constatons que les états 3, 4, 5, 7, 8 et 9 présentent des temps de vie de l'ordre de la dizaine de femtoseconde. On remarque que ces durées de vie varient entre 10 fs (état 4) et 40 fs (état 8).

Sur toutes ces courbes de population dépendant du temps, on observe des oscillations périodiques correspondant aux oscillations du paquet d'onde autour des intersections coniques. Sur la Fig. 2.9. g ces oscillations sont d'autant plus visibles lorsque seulement deux états sont impliqués.

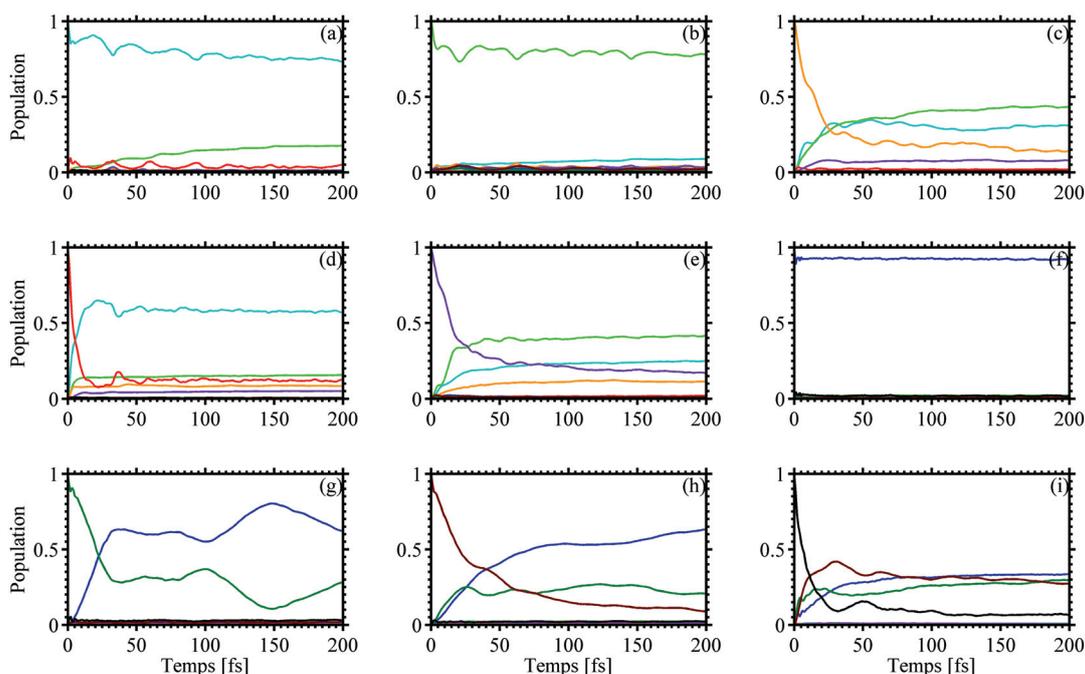


Figure 2.9<sup>137</sup>. Résultat des neuf propagations MCTDH, une pour le paquet d'ondes initial placé dans chaque état de notre modèle. Le code couleur est le même que pour la figure 2.6. Les courbes (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (i) correspondent à une population initial des états 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 respectivement.

## 2.3.5 Discussion

Notre modèle théorique nous a donné accès aux temps de vie des états étudiés. En particulier, la modélisation de la relaxation des états 3, 4, 5, 8, 9 donne des résultats proches des durées de vie expérimentales. Nous avons, pour ces états, obtenu des

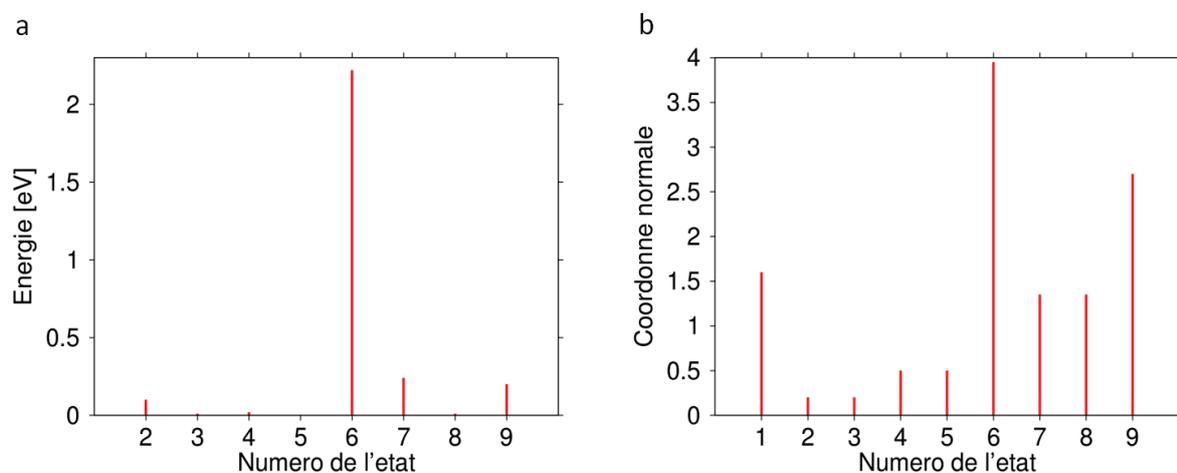
durées de vie comprises entre quelques femtosecondes et quelques dizaines de femtosecondes.

Nous souhaiterions revenir sur la nature des états observés. Il apparaît que, globalement, tous les états étudiés ont des durées de vie autour de la dizaine de femtosecondes. Ceci malgré la variété des distances énergétiques entre états. On note également que les états ne relaxent pas nécessairement vers l'état énergétiquement le plus proche (ceci est visible pour les états 3, 4, 5, 8 et 9).

L'échelle de temps des relaxations par couplages vibroniques provient de la nature des couplages entre les états. Le paramètre principal est donc la position des intersections coniques. Les deux paramètres clefs pour définir ces intersections coniques sont l'écart de leurs positions en énergie par rapport à l'énergie pour la géométrie d'équilibre du système (région Franck Condon) de l'état considéré et la valeur de la déformation de la molécule suivant ses modes propres de vibration pour atteindre cette intersection conique. Des intersections coniques, proches énergétiquement de la région de Franck Condon de l'état considéré et atteignables pour de faibles déformations, entraîneront des dynamiques de relaxation rapides contrairement à des intersections coniques situées à des énergies éloignées et nécessitant de grandes déformations qui mèneront à des relaxations lentes (comme par exemple dans le cas de changement de conformation cis/trans de molécules<sup>150</sup>). Pour le naphthalène, nous constatons, pour les états considérés dans notre modèle, la présence de nombreuses intersections coniques situées pour des différences d'énergies faibles et pour de faibles déformations le long des modes propres de vibration. L'écart d'énergie minimal entre la région de Franck Condon de chaque état et ces intersections coniques ainsi que la norme minimale suivant les coordonnées normales des modes symétriques  $a_g$  sont présentés en Fig. 2.10. Ces graphiques permettent de retrouver le comportement général observé lors des propagations MCTDH. En particulier la stabilité de l'état 6 est flagrante. Ce graphique montre également que globalement les intersections coniques sont situées à des valeurs de déformation faible. Ceci s'explique par la grande rigidité du naphthalène provenant de sa structure carbonée conjuguée. De plus, la présence de nombreux modes de vibrations locaux (vibration CH, CC) rapides, de

périodes de quelques dizaines de femtosecondes, rend possible des durées de vie faibles (notons qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une période de vibration complète pour atteindre la position d'une intersection conique, et ce pour les 29 modes considérés dans le modèle). La nature des intersections coniques du naphthalène étant générale et pas spécifique à certains états, nous pouvons considérer la nature universelle pour les HAPs des dynamiques calculées.

En ce qui concerne l'extension de l'interprétation aux autres HAPs, nous avons montré au chapitre 1 et dans ce chapitre que l'ensemble des spectres d'ionisation des molécules de HAPs étudiées était très similaire. Ceci est un premier élément pour justifier leurs comportements semblables vis-à-vis de l'irradiation UVX. Pour l'ensemble des HAPs étudiés, la structure géométrique et les modes de vibration propres sont similaires, nous nous attendons donc à des topologies d'intersections coniques similaires pour toutes ces molécules.



*Figure 2.10. Les écarts minimaux en énergie entre les énergies des états pour la géométrie d'équilibre du système et les intersections coniques sont présentés en (a), le déplacement minimal suivant la coordonnée normale pour rencontrer une intersection conique est présenté en (b) pour l'ensemble des modes symétriques  $a_g$ .*

Dans l'expérience décrite auparavant, les états électroniques sont produits suite à la photoionisation de la molécule neutre. Contrairement au cas recherché en femtochimie

traditionnelle, on ne produit pas un seul état excité bien déterminé mais un ensemble d'états excités. En particulier l'absence de dynamique pour un état donné correspond à une contribution nulle au signal. On s'attend donc à sonder la durée de vie moyenne de ce groupe d'états. Comme discuté précédemment, il s'avère que les états excités ont des durées de vie similaires déterminées par la topologie des intersections coniques. Ce qui pourrait expliquer l'accord entre la durée de vie observée expérimentalement et les temps de vie obtenus avec notre modèle. Nous avons observé expérimentalement que la durée de vie augmentait avec la taille des HAPs. On pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de la densité d'états avec la taille des HAPs conduise à une relaxation plus rapide. Notre modèle montre que ce n'est pas tant l'écart en énergie que la position des intersections coniques qui est déterminante. C'est donc la compétition entre le rapprochement des états et le nombre d'états intermédiaires peuplés lors de la relaxation qui déterminera l'évolution des durées de vie avec la taille du système. Ceci prouve la difficulté de prévoir de manière intuitive le comportement d'un système à partir de considérations simples et l'importance de réaliser des calculs ab-initio pour être prédictif .

Nous souhaiterions maintenant discuter des limites du modèle utilisé. La première limite, et la plus contraignante, est la construction de notre modèle sur 9 états, alors que plusieurs dizaines d'états sont présents dans la gamme d'énergie étudiée. Cette limitation en nombre d'états, due aux limitations de capacité de calculs, est responsable de la non relaxation par couplages vibroniques des états 1, 2 et 6. L'inclusion d'états supplémentaires proches en énergies permettrait leur relaxation. On s'attend à ce que l'introduction de nouveaux états mène à des topologies d'intersections coniques similaires à celles déjà observées. Les durées de vie convergeraient donc vers des durées de quelques dizaines de femtosecondes. D'ailleurs les calculs réalisés sur les premiers états excités (beaucoup plus bas en énergie) donnent des topologies d'intersections coniques très similaires (voir Fig. 2.11). Une autre conséquence de cette limitation est l'impossibilité de réaliser une comparaison directe avec l'expérience car l'effet de la sonde n'est pas explicitement pris en compte. Cependant, ce modèle s'est révélé suffisant pour obtenir la durée de vie moyenne des états situés dans cette gamme d'énergie, ce que l'on comprend en terme de topologie des intersections coniques. Dans notre modèle, nous avons

également fait une approximation, quant à l'attribution de leur symétrie pour la construction d'un Hamiltonien de couplage vibronique, en traitant les états multi-électroniques de forte nature  $2h1p$  comme des états  $1h$ . Cette approximation reste raisonnable pour les états considérés puisqu'il s'agit des états les plus peuplés lors de l'ionisation dans cette gamme d'énergie et donc des états possédant la plus forte contribution  $1h$ . Étant donnée cette approximation, la question de l'importance d'utiliser une théorie tenant compte des excitations multiples se pose. En effet, la nature multi-électronique des états ne joue pas un rôle direct dans la dynamique calculée (comme elle le fait dans le cas des dynamiques de trous corrélés). Mais le calcul précis des niveaux d'énergie de la molécule suivant les modes de vibration est essentiel pour obtenir une topologie des intersections coniques correcte. Plus généralement, une prise en compte précise des effets de corrélations électroniques est indispensable pour obtenir les énergies correctes des états donc des intersections coniques et donc des temps de vie. De ce point de vue notre approche multi-électronique donne également de très bons résultats.

Maintenant que les limitations de notre modèle ont été présentées, nous souhaiterions développer des éléments de l'interprétation de l'expérience. Le premier élément est l'action de l'impulsion de sonde sur le système, action que nous n'avons pas introduite dans notre modèle. La sonde est une impulsion IR centrée autour de 800 nm et suffisamment intense pour ioniser les molécules étudiées. Les transitions mises en jeu sont donc multi-photoniques, l'ordre de non-linéarité étant variable suivant les intensités utilisées lors de l'expérience. Cette impulsion est donc potentiellement capable de sonder une fenêtre énergétique de plusieurs eV, cette fenêtre dépendant de l'intensité laser employée. Malgré cela, il apparaît que la dynamique observée ne dépend pas de l'intensité de la sonde. On notera que la dynamique sondée ne peut pas correspondre à celle des états les plus bas en énergie. Cette hypothèse est exclue par les simulations réalisées par notre collaborateur Susanta Mahapatra qui montrent des dynamiques plus lentes dans le cas des molécules de naphthalène et d'anthracène<sup>151 152</sup>. L'absence de dynamiques séquentielles implique que, pour les états supérieurs, un mécanisme concurrentiel apparaît empêchant la double ionisation du système après sa relaxation. Un

mécanisme observé expérimentalement pouvant expliquer ceci est le mécanisme de dissociation. En effet, l'augmentation de l'ordre de non-linéarité peut favoriser la dissociation de la molécule au détriment de la double ionisation. Autrement dit, lorsque l'on augmente l'intensité laser, la sonde ne fait que donner accès à des canaux de réactions plus hauts en énergie (différents canaux de fragmentation moléculaire). Un phénomène similaire est observé lors de l'ionisation en champ fort, en effet lorsque l'intensité du champ laser augmente seulement quelques orbitales externes du système contribue et l'énergie des photons se « cumule » sur ces électrons (donnant lieu par exemple à un spectre d'électrons énergétiques plutôt qu'à une contribution d'autres orbitales plus profondes). Ceci nous permet de supposer que nous sondons la relaxation d'états situés dans un intervalle en énergie correspondant à un photon IR (1,55 eV). Dans cet intervalle, plusieurs états sont nécessairement présents. Cela implique qu'un groupe d'états se relaxe vers un autre groupe d'états, et, qu'expérimentalement, nous sondons la durée moyenne de ces relaxations sans avoir accès aux relaxations internes à un groupe. Ceci peut être vu comme le temps caractéristique de la relaxation globale ou « bottleneck » des états.

Finalement, nous pouvons discuter du lien avec la dynamique de trous présenté au chapitre 1. Cette expérience nous donne accès aux temps de relaxation vibroniques suite à l'ionisation UVX caractéristique de ces molécules. Cela implique donc que l'observation de dynamique de migration de charges corrélées dans ces molécules ne sera possible que pour des dynamiques dont la période est inférieure à ces dynamiques de relaxation. Par conséquent, il apparaît que les dynamiques de « respiration » identifiées au chapitre 1 (et dont la période est inférieure à 10 fs) pourraient être observées malgré l'existence des relaxations non-adiabatiques et ceci pour tous les HAPs étudiés.

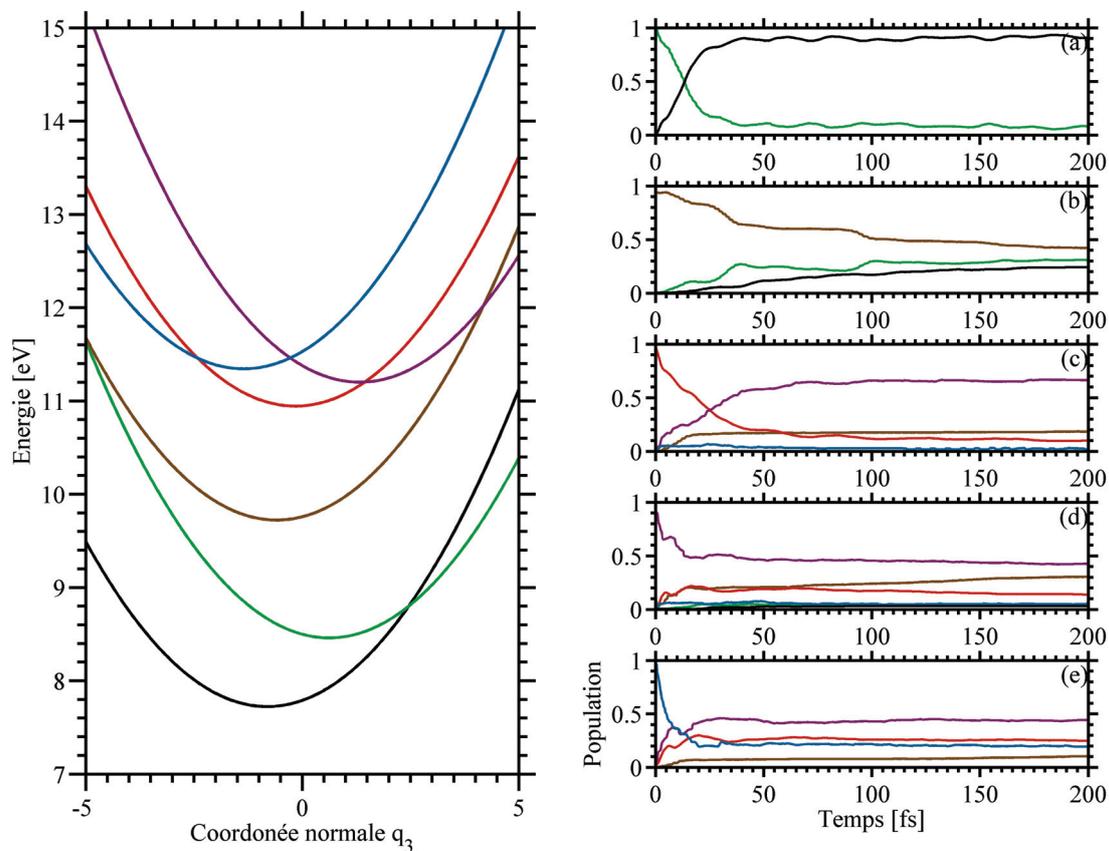


Figure 2.11.

Gauche : Surfaces d'énergies potentielles pour les six premiers états de la molécule de naphthalène suivant le mode  $a_g$  à  $1624.6595 \text{ cm}^{-1}$ .

Droite : Propagation MCTDH pour le couplage des six premiers états de la molécule de naphthalène.

## 2.3.6 Intérêt pour l'astrochimie

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus expérimentalement, ainsi que le modèle théorique développé sur la dynamique ultra-rapide des molécules de HAPs. Au-delà de l'intérêt fondamental en termes de mécanismes quantiques dans un système à N-corps, ces études ont un intérêt dans un autre domaine qu'est l'astrochimie.

La composition moléculaire des milieux interstellaires est une question fondamentale qui permet à la fois l'interprétation et la compréhension des signaux mesurés par les télescopes dans la gamme IR, visible ou UV (interprétation des bandes d'absorption ou d'émission), mais qui permet également de comprendre l'évolution des structures de plus en plus complexes qui mènent à l'apparition de biomolécules et donc de la vie dans l'univers.

En ce qui concerne les petites espèces moléculaires, il existe une activité de recherche considérable partout dans le monde, qui a permis l'attribution des spectres des milieux interstellaires à plus de 300 espèces moléculaires simples (di, tri atomiques, neutres ou chargées)<sup>134</sup>. Au-delà de ces espèces « simples », l'importance des espèces moléculaires complexes est cruciale pour comprendre l'étape de synthèse de biomolécules, mais leur identification reste moins directe en raison de la complexité croissante des spectres.

Dans ce cadre les molécules de HAPs sont des espèces très connues. En effet il est estimé qu'elles représentent environ 10% du carbone présent dans l'espace. Leur évolution, en particulier celle des cations, pourrait être la clef de la compréhension de l'émergence de la vie. Ils sont également suspecté d'être à l'origine de bandes diffuses observées pour les milieux interstellaires, les BIDs correspondent à un ensemble de 400 bandes d'absorption que les spécialistes associent à des espèces moléculaires complexes, sans pouvoir les identifier. La largeur spectrale de ces DIBs semble indiquer des durées de vie des espèces de l'ordre de la centaine de femtoseconde. Le paradoxe est que bien que de nombreuses signatures semblent indiquer la présence de HAPs dans l'espace, la durée de vie que l'on pouvait estimer par de simples considérations de gap

d'énergie et de densité d'états pour des espèces HAPs excités à ces énergies (UV-vis) mènerait à des durées de vie plus courtes et globalement en fort désaccord avec la largeur des BIDs<sup>153</sup>.

Notre étude montre que les impulsions UVX créent des espèces chargées positivement excitées (avec une énergie interne comprise entre 0 et une dizaine d'eV). Elle indique que les états excités sondés dans l'expérience se relaxent en quelques dizaines de fs. Elle montre également que cette relaxation est due à la topologie des intersections coniques et que ces durées de relaxation sont présentes sur toute la gamme d'énergie des états excités entre 0 et plus de 10 eV. La relaxation augmente progressivement avec la taille des HAPs.

Ceci signifie que la durée de vie des états cationiques excités des HAPs, en particulier pour les plus grandes tailles, doivent être de l'ordre de la centaine de fs, en parfait accord avec la largeur des BIDs, et de manière contre intuitive.

L'importance de l'identification de structures moléculaires complexes est cruciale pour la compréhension de ce que A. Tielens (Université de Leiden) appelle « molecular universe »<sup>95</sup>. Notre travail donne des éléments de réponse à cette question sans bien sûr permettre une identification exacte des BIDs. Par contre ces expériences ouvrent de nouvelles perspectives en ce qui concerne l'utilisation des impulsions UVX ultracourtes dans le cadre de l'astrochimie. Cette thématique initiée par notre groupe, continuera à être développée dans en collaboration avec les spécialistes du domaine tel que C. Joblin (Toulouse) et A. Tielens (Leiden).

## 2.4 Conclusion du chapitre

Nous avons observé une dynamique de relaxation non-adiabatique au sein de quatre molécules de type HAPs, naphthalène, anthracène, pyrène et tétracène, dans une expérience pompe-sonde dans laquelle l'impulsion pompe UVX induit une dynamique qui

est ensuite sondée par une impulsion IR de faible intensité. Une étude des paramètres expérimentaux, couplés à un modèle théorique développé à partir de méthodes ab-initio afin de demeurer le plus prédictif possible, a permis de confirmer la nature de la dynamique observée. Ce travail figure parmi les premiers étudiant des dynamiques induites par une impulsion UVX ultracourte sur des molécules complexes, avec les travaux réalisés par F. Calegari et al. sur la molécule de phénylalanine<sup>154 58</sup>. Nous avons également démontré les possibilités apportées par les impulsions lasers pour le domaine de l'astrochimie. En effet, des espèces moléculaires cationiques (dites radicalaires) sont présentes dans le milieu interstellaire, leur étude est donc primordiale, par exemple, dans le cadre de l'attribution des bandes diffuses interstellaires. Nous développons cette réflexion à travers une collaboration émergente avec A. Tielens (Université de Leiden) et C. Joblin (CNRS Toulouse).

Produire des espèces radicalaires, les exciter et suivre leur dynamique en temps réel représente, de manière générale, une difficulté expérimentale importante. Ceci est relié aux méthodes de productions limitées et à la faible quantité de signal disponible. Les impulsions lasers UVX apportent une nouvelle méthode pour générer et étudier ces espèces. Les impulsions UVX peuvent donc servir de sources de molécules cationiques excitées pour leur étude en temps réel. Nous avons également montré l'impossibilité de prédire des temps de vie à partir de considérations simples. Il est donc nécessaire de développer des approches ab-initio pour apporter des réponses à des questions d'importance comme l'attribution de porteur aux BIDs.





# Chapitre 3 : Études en TDDFT pour la physique moléculaire ultra-rapide

## 3.1 Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux possibilités apportées par la théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps (ou Time Dependent Density Functional Theory TDDFT) dans le cadre de la physique des champs forts et de la physique ultra-rapide. Ceci sera réalisé à travers l'étude de deux expériences. La première expérience traite de l'ionisation au-dessus du seuil (ou ATI) réalisée sur des molécules d'intérêt biologique, la seconde est une expérience pompe-sonde à résolution attoseconde réalisée sur différentes molécules linéaires ou planaires. La TDDFT, théorie basée sur la densité électronique, est particulièrement adaptée pour la modélisation de ce type d'expériences car elle permet le calcul d'observables expérimentales telles que le taux d'ionisation ou le spectre de photoélectrons et ce sur des systèmes de taille importante. Cependant, l'utilisation de la TDDFT nécessite de faire le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, choix qui est crucial pour la précision des résultats obtenus. La physique ultra-rapide et la physique des champs forts représentent un test particulièrement intéressant pour la TDDFT. En effet, l'étude de l'ionisation ou la possibilité d'excitations multi-électroniques ne sont pas traitées de manières convenables par les fonctionnelles d'échange-corrélation classiques. La simulation d'expériences de ce type est donc primordiale afin de pouvoir par la suite étendre ces études, de manière prédictive, sur des systèmes de taille plus importante. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de la DFT et de la TDDFT. La seconde partie traitera de l'étude ATI menée sur des molécules d'intérêt biologique (uracile, thymine, cytosine, caféine). Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'étude de la dynamique sub-femtoseconde pour des molécules linéaires et planaires ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ).

## 3.2 Base théorique

### 3.2.1 DFT

#### 3.2.1.1 Théorèmes fondamentaux

La DFT est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn<sup>155</sup>.

- Premier théorème :

« Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $\vartheta_{ext}(r)$  , le potentiel  $\vartheta_{ext}(r)$  est déterminé de manière unique, à une constante additive près, par la densité  $n_0(r)$  de la particule dans son état fondamental. »

Ce premier théorème prouve qu'il y a une correspondance directe entre potentiel extérieur et densité électronique de l'état fondamental.

Eq 3.1

$$n_0(r) \rightarrow \vartheta_{ext}(r)$$

Or l'équation de Schrödinger nous permet de déterminer les différentes fonctions d'ondes et donc la densité électronique grâce au potentiel extérieur.

Eq 3.2

$$\vartheta_{ext}(r) \rightarrow \text{Schrödinger} \rightarrow \varphi_i(r) \rightarrow n_0(r)$$

Le premier théorème d'Hohenberg et Kohn permet donc de « fermer la boucle » et de construire un schéma auto-consistant.

- Deuxième théorème :

« Il existe une fonctionnelle universelle  $E[n(r)]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $\vartheta_{\text{ext}}(r)$ . Pour chaque  $\vartheta_{\text{ext}}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $n_0(r)$ . »

Ce théorème montre que la connaissance de la densité électronique donne accès à l'énergie du système.

### 3.2.1.2 Kohn-Sham DFT

Nous voulons résoudre un système régi par l'équation de Schrödinger non-relativiste, dans le cas des noyaux fixes, avec un hamiltonien de la forme :

Eq 3.3

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \vartheta_i(r) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \equiv \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}$$

où  $N$  est le nombre d'électrons du système,  $\hat{T}$  est l'opérateur énergie cinétique des électrons,  $\hat{V}$  est l'opérateur rendant compte des interactions noyaux électrons et du champ extérieur.  $\hat{V}_{ee}$  est l'opérateur rendant compte des interactions entre électrons,  $r$  est la distance de l'électron considérée par rapport au centre de la molécule et  $i$  et  $j$  sont deux indices muets faisant référence aux électrons. À ce stade, il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système comprenant plusieurs électrons. On applique donc le deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn pour écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique.

Eq 3.4

$$\hat{E}_\vartheta[n] = \hat{F}[n] + \int dr^3 v(r)n(r)$$

où  $n(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$  est la densité électronique,  $v(r)$  est le potentiel extérieur et où

Eq 3.5

$$\hat{F}[n] = \min \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \varphi \rangle = \langle \varphi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \varphi_n^{min} \rangle$$

est une fonctionnelle universelle de la densité. Malheureusement, il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle. On cherche donc une forme approchée de cette fonctionnelle sur laquelle on pourra utiliser le principe variationnel. On écrit :

Eq 3.6

$$\hat{F}[n] = \hat{T}_s[n] + \hat{U}[n] + \hat{E}_{xc}[n]$$

Dans cette expression  $T_s[n]$  représente l'énergie cinétique du système sans interaction.

Eq 3.7

$$\hat{U}[n] = \frac{1}{2} \int dr^3 \int dr'^3 \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$$

est l'énergie électrostatique classique où énergie d'Hartree.  $\hat{E}_{xc}[n]$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation dans laquelle les interactions multiélectroniques complexes et les corrections aux deux fonctionnelles précédentes sont contenues. On a donc :

Eq 3.8

$$\hat{E}_\vartheta[n] = \hat{T}_s[n] + \hat{U}[n] + \hat{E}_{xc}[n] + \int dr^3 v(r)n(r)$$

Pour simplifier le problème, on va chercher une correspondance entre notre système complexe et un système fictif plus simple dans lequel il n'y a pas d'interaction. On applique le second théorème d'Hohenberg et Kohn à un tel système. On peut donc écrire :

Eq 3.9

$$\hat{E}_{\vartheta_s}^{\text{non-int}}[n] = \hat{T}_s[n] + \int dr^3 \vartheta_s(r) n(r)$$

On peut maintenant appliquer le principe variationnel aux deux fonctionnelles précédentes.

Eq 3.10

$$\frac{\delta \hat{E}_{\vartheta_s}^{\text{non-int}}[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta \int dr^3 \vartheta_s(r) n(r)}{\delta n(r)} = 0$$

Eq 3.11

$$\frac{\delta \hat{E}_{\vartheta}[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta \hat{U}[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta \hat{E}_{xc}[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta \int dr^3 \vartheta(r) n(r)}{\delta n(r)} = 0$$

On pose :

Eq 3.12

$$\vartheta_s(r) = \vartheta(r) + \vartheta_H(r) + \vartheta_{xc}(r)$$

Avec :

Eq 3.13

$$\vartheta_H(r) = \frac{\delta \hat{U}[n]}{\delta n(r)} = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$

Eq 3.14

$$\vartheta_{xc}(r) = \frac{\delta \hat{E}_{xc}[n]}{\delta n(r)}$$

On constate immédiatement qu'en remplaçant  $\vartheta_s(r)$  par sa nouvelle expression on obtient l'équation du système en interaction. On a donc montré qu'un système fictif sans interaction évoluant dans un potentiel  $\vartheta_s(r)$  possède la même densité électronique

que le système que nous cherchons à résoudre. On nomme ce potentiel  $\vartheta_{KS}(r)$  pour potentiel de Kohn-Sham.

Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour le système sans interaction contrairement au système avec interaction.

Eq 3.15

$$\left( \frac{-\nabla_i^2}{2} + \vartheta_{KS}(r) \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i(r) \varphi_i(r)$$

On appelle ces équations les équations de Kohn-Sham.

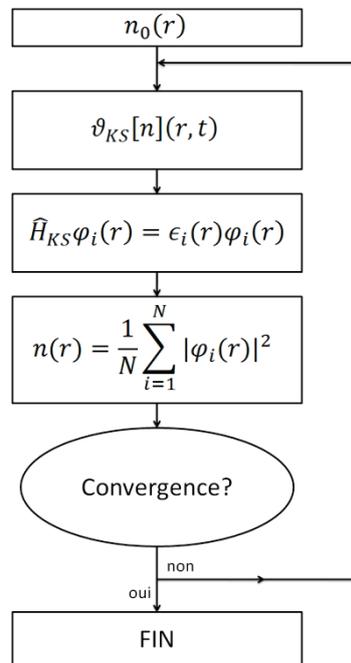


Figure 3.1 : Représentation du Schéma auto consistant de Kohn-Sham.

Les équations de Kohn-Sham nous donnent accès à la densité électronique qui nous permet d'obtenir le potentiel de Kohn-Sham ce qui permet d'écrire les équations de Kohn-Sham. On peut donc construire un schéma auto-consistant qu'on appelle Schéma auto consistant de Kohn-Sham pour la DFT. Il peut être résumé par la figure 3.1. À ce stade, la théorie demeure exacte. Cependant, on ne connaît pas d'expression analytique pour  $\hat{E}_{xc}[n]$ , il est nécessaire de l'approcher à l'aide d'une fonctionnelle bien choisie. Il

est important de noter que cette approximation est la seule de l'ensemble de la théorie, dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger non-relativiste avec noyaux fixes. Elle demeure donc applicable à tout système. Cette approximation est importante et les résultats obtenus vont fortement dépendre de la fonctionnelle choisie. Le choix d'une fonctionnelle adaptée à chaque problématique est donc primordiale.

### 3.2.1.3 Les Fonctionnelles

Il existe différents types de fonctionnelles en fonction des approximations utilisées pour les construire. Nous allons donner quelques exemples.

- Fonctionnelle LDA (Local Density Approximation)<sup>156 157</sup> :

Il s'agit d'une fonctionnelle construite à partir de l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme. On peut l'écrire comme suit :

Eq 3.16

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[n] = \int dr^3 n(r) \varepsilon_{xc}^{unif}[n(r)]$$

où  $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz d'électrons de densité uniforme et constante  $n(r)$ . Cette énergie peut être obtenue de manière précise par l'intermédiaire de calculs ab-initio Monte-Carlo<sup>158 159</sup>. Cette fonctionnelle simple donne de bons résultats, en particulier pour la physique de la matière condensée. Cependant, elle possède un défaut important pour les systèmes de taille finie, elle n'a pas le bon comportement asymptotique en  $\frac{1}{r}$  mais, au contraire, elle présente une décroissance en exponentielle. Ceci pose des problèmes pour le calcul de l'ionisation et dans le cas où les fonctions d'onde s'éloignent grandement des noyaux.

- Fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation)<sup>160 161 162</sup> :

Il s'agit d'une extension des fonctionnelles LDA dans laquelle on tient compte du gradient de la densité électronique. On peut l'écrire sous la forme :

Eq 3.17

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[n] = \int dr^3 f(n, \nabla n)$$

Dans ce cas,  $f(n, \nabla n)$  n'est plus unique, contrairement à  $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(r)]$  et doit être déterminée soit par des considérations physiques, soit par des comparaisons avec l'expérience. Ces fonctionnelles ne corrigent pas, en général, le mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles LDA.

- Fonctionnelle EXX (Exact Exchange) :

Cette fonctionnelle permet d'obtenir l'énergie d'échange exacte. On peut l'écrire comme :

Eq 3.18

$$\hat{E}_x^{EXX}[n] = \hat{E}_x^{EXX}[\{\varphi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dr^3 \int dr'^3 \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r') \varphi_j(r)}{|r-r'|}$$

Cette fonctionnelle a pour avantage d'avoir le bon comportement asymptotique. Cependant elle dépend explicitement des orbitales de Kohn-Sham et ne dépend qu'implicitement de la densité électronique. Il est donc nécessaire d'avoir recours à l'OEP (Optimized Effective Potential)<sup>163</sup> ce qui est « coûteux » en terme de temps de calcul. L'utilisation de cette fonctionnelle est équivalente à la réalisation d'un calcul Hartree-Fock puisque l'échange exact correspond à l'échange Hartree-Fock.

- Fonctionnelle méta-GGA<sup>164</sup> :

Ces fonctionnelles sont une extension des fonctionnelles GGA dans lesquelles on tient compte du Laplacien de la densité électronique et de la densité d'énergie cinétique. Cette

dernière dépend des fonctions d'onde. Il est nécessaire, comme pour la fonctionnelle EXX, d'avoir recours à un OEP.

- Fonctionnelle Hybride<sup>165</sup> :

Ces fonctionnelles sont des fonctionnelles GGA dans lesquelles on introduit un certain pourcentage d'échange exact. Ici, on peut citer en exemple la fonctionnelle B3LYP qui est très communément utilisée car elle donne d'excellents résultats pour des temps de calcul raisonnable. Une de ces limites principale est le calcul d'état à transfert de charge.

### 3.2.1.4 SIE-SIC (self-interaction error-self interaction correction)

Une erreur importante est introduite lorsque l'on écrit l'énergie d'Hartree en fonction de la densité électronique.

$$\text{Eq 3.19} \quad \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \rightarrow \frac{1}{2} \int dr^3 \int dr'^3 \frac{n(r)n'(r)}{|r - r'|}$$

En effet, on constate immédiatement que l'expression de droite n'est pas nulle si le système comporte un seul électron et donc que l'électron interagit avec lui-même. Cette erreur n'est pas corrigée par la plupart des fonctionnelles mais il est possible de rajouter une correction à ces fonctionnelles afin de réduire cette erreur

SIC<sup>166 167 168 169 170</sup> :

- SIC-Amaldi :

Il s'agit de l'approximation la plus simple, on retire simplement  $\frac{1}{N}$  de l'énergie d'Hartree

Eq 3.20

$$\hat{U}^{amaldi}[n] = \left(1 - \frac{1}{N}\right) \hat{U}[n]$$

Malgré sa simplicité, cette correction donne de bons résultats. Il en existe une version généralisée qui joue également sur l'énergie d'échange-corrélation.

Eq 3.21

$$\hat{E}_{xc}^{E-amaldi}[n] = \hat{E}_{xc}[n] - \frac{1}{N} (\hat{U}[n] + \hat{E}_{xc}[n])$$

- SIC-Perdew et Zunger (PZ) :

Il s'agit d'une correction plus précise puisqu'elle est évaluée pour chaque orbitale de Kohn Sham :

Eq 3.22

$$\hat{E}_{xc}^{PZ}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \hat{E}_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_i^{occ} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \frac{1}{N} (\hat{U}[n_{i\sigma}] + \hat{E}_{xc}[n_{i\sigma}, 0])$$

où :

Eq 3.23

$$n_{\sigma}(r) = \sum_i^{occ} n_{i\sigma}(r)$$

Eq 3.24

$$n_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}|^2$$

Cette correction possède malheureusement 2 défauts. Elle dépend des orbitales de Kohn Sham, il faut donc avoir recours à une OEP. De plus, elle ne conserve pas l'énergie totale.

Les travaux présentés dans ce chapitre nécessitent le calcul d'états de Rydberg ou le calcul en temps réel et espace réel de l'ionisation d'un système moléculaire induite par

une impulsion laser. Dans les deux cas l'erreur à longue portée induite par l'auto interaction est problématique. Un soin particulier a été porté sur le choix de fonctionnelle corrigé à longue portée.

## 3.2.2 TDDFT

### 3.2.2.1 Théorème fondamental

Nous avons vu comment la DFT nous permet d'obtenir l'état fondamental de notre système en travaillant sur sa densité électronique. Cependant, cette théorie est indépendante du temps et ne nous permet pas de connaître l'évolution du système soumis à une contrainte. Heureusement, le théorème de Runge-Gross permet de généraliser cette théorie afin d'étudier l'évolution temporelle et les états excités de notre système à partir de sa densité électronique.

Théorème de Runge-Gross<sup>171</sup> :

- Théorème :

*« Pour un système dans un état initial connu,  $\vartheta(r,t)$  est déterminé de manière unique par  $n(r,t)$  à une fonction dépendante du temps additive près »*

Ce théorème est l'équivalent du premier théorème d'Hohenberg et Kohn pour un système dépendant du temps et nous donne l'existence d'une correspondance unique entre densité électronique et potentiel extérieur. Il est à noter que, pour un système initialement dans son état fondamental (cas le plus souvent traité), grâce au premier théorème d'Hohenberg et Kohn la connaissance de la seule densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour pouvoir appliquer le théorème de Runge et Gross.

### 3.2.2.2 Kohn-Sham TDDFT

On cherche à résoudre les mêmes équations que celle de la DFT mais cette fois dans un contexte dépendant du temps <sup>172 173</sup> soit :

Eq 3.25

$$i \frac{\partial \varphi_i(r, t)}{\partial t} = \hat{H}_{KS}(r, t) \varphi_i(r, t)$$

Où :

Eq 3.26

$$\hat{H}_{KS}(r, t) = \frac{-\nabla_i^2}{2} + \vartheta_{KS}[n](r, t)$$

Et :

Eq 3.27

$$\vartheta_{KS}[n](r, t) = \vartheta(r, t) + \vartheta_H[n](r, t) + \vartheta_{xc}[n](r, t)$$

Le problème à ce stade est qu'il n'est pas possible d'utiliser un principe variationnel sur l'énergie pour un système dépendant du temps puisque l'énergie n'est pas conservée. On ne peut pas écrire  $\vartheta_{xc}[n](r, t)$  comme on écrivait  $\vartheta_{xc}[n](r)$  dans le cas de la DFT. Il faut donc trouver une observable sur laquelle pratiquer un principe variationnel. Cette observable est l'action en mécanique quantique :

Eq 3.28

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle$$

où  $\Psi(t)$  est la fonction multi-électronique du système. On peut alors écrire le principe variationnel sur cette quantité pour obtenir :

Eq 3.29

$$\vartheta_{xc}[n](r,t) = \frac{\partial A_{xc}}{\partial n(r,t)}$$

où  $A_{xc}$  contient toutes les interactions multiélectroniques complexes de l'action qu'on ne connaît pas analytiquement. Cette formulation connaît deux problèmes : le premier étant qu'elle ne respecte pas le principe de causalité et le second étant la non-indépendance des conditions aux limites imposées dans le cadre de la TDDFT. Ces deux problèmes ont été résolus par Robert van Leeuwen<sup>174</sup>. Pour ce faire, il a introduit une nouvelle expression pour l'action :

Eq 3.30

$$A[n] = -i \ln \langle \Psi(t_0) | \hat{P}(\tau_f, \tau_i) | \Psi(t_0) \rangle + \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau t'(\tau) \int dr^3 n(r, \tau) \vartheta(r, \tau)$$

où  $\tau$  est le pseudo temps de Keldysh définissant le contour de Keldysh, ce pseudo temps sert à caractériser le temps réel  $t(\tau)$ , ainsi si  $\tau$  va de  $\tau_1$  à  $\tau_2$  alors le temps réel  $t$  va de  $t_1$  à  $t_2$  puis reviens de  $t_2$  à  $t_1$ .  $t'(\tau) = \frac{dt}{d\tau}$  et  $\hat{P}(\tau_f, \tau_i)$  est l'opérateur d'évolution du système défini par :

Eq 3.31

$$\hat{P}(\tau_f, \tau_i) = \hat{T}_C \exp \left[ -i \int d\tau t'(\tau) \hat{H}(\tau) \right]$$

où  $\hat{T}_C$  est l'opérateur qui ordonne en fonction du pseudo temps  $\tau$ . À partir de cette nouvelle expression pour l'action, il est possible de se placer dans un système de Kohn-Sham comme nous l'avons fait pour la DFT. On obtient alors :

Eq 3.32

$$A[n] = A_{KS}[n] - A_{xc}[n] - \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau t'(\tau) \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r, \tau) n'(r, \tau)}{|r - r'|}$$

ce qui permet d'écrire :

Eq 3.33

$$\mathfrak{V}_{xc}[n](r, t) = \frac{\partial A_{xc}[n]}{\partial n(r, \tau)} \Big|_{n=n(r, t)}$$

Cette nouvelle formulation permet de corriger les deux problèmes de la formulation précédente. Il est à noter que, bien que très largement acceptée, cette formulation de la TDDFT est remise en doute dans la littérature actuelle<sup>175 176 177 178 179</sup>, en particulier, en raison de la définition de l'action. En effet, l'utilisation de la densité au lieu des fonctions d'onde dans l'intégrale d'action où elles apparaissent dérivées, pose des questions sur l'effet du terme de phase apparent dans le cas des fonctions d'onde et inexistant pour la densité. À ce titre, certains auteurs affirment que l'intégrale d'action est mal définie et que la TDDFT constitue une approximation et non pas une résolution exacte de l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

### 3.2.2.3 Les fonctionnelles

Contrairement à la DFT, où un grand nombre de fonctionnelles existe, il en existe relativement peu pour la TDDFT. Les fonctionnelles de loin les plus utilisées sont basées sur l'approximation adiabatique. Cette approximation revient à considérer que le système ne possède aucune mémoire de ce qui lui est arrivé en des temps antérieurs.

Eq 3.34

$$\mathfrak{V}_{xc\sigma}^{adiabatique}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](r, t) = \mathfrak{V}_{xc\sigma}^{gs}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](r) \Big|_{n_{\sigma}=n_{\sigma}(r, t)}$$

où  $\mathfrak{V}_{xc\sigma}^{gs}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](r)$  est un potentiel pour un état fondamental donné. Ceci mène à un kernel d'échange-corrélation ne dépendant pas du temps (on dit qu'il n'a pas de mémoire).

Le kernel d'échange corrélation est la quantité primordiale pour le calcul des énergies d'excitation dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. L'expression générale du kernel d'échange-corrélation étant :

Eq 3.35

$$f_{xc} = \partial \frac{\mathcal{G}_{xc}}{\partial n}$$

Si, pour obtenir ce potentiel, une fonctionnelle LDA est utilisée alors on obtient l'ALDA (adiabatic local density approximation). Il a été montré que, afin de prendre en compte les doubles excitations, il est nécessaire d'introduire de la « mémoire »<sup>180</sup> pour avoir un kernel dépendant du temps<sup>181 182 183</sup>. L'utilisation de l'approximation adiabatique ne permet donc pas de tenir compte des doubles excitations.

### 3.2.2.4 TDDFT espace réel et temps réel

OCTOPUS<sup>184 185 186</sup> est un programme qui permet de réaliser des calculs de TDDFT en espace réel et temps réel. Ceci est particulièrement intéressant pour la modélisation d'expériences pompe-sondes attosecondes car on a réellement accès aux observables expérimentales tout au long du calcul. S'agissant d'un calcul en espace réel, il est nécessaire de définir une boîte de calcul et un maillage. Ces paramètres sont déterminants pour la convergence des simulations. Il est à noter que, dans le cas de la représentation en espace réel, contrairement aux bases constituées de fonctions gaussiennes, nous disposons d'une méthode systématique pour améliorer la convergence de nos simulations. En effet, augmenter la taille de l'espace de simulation ou réduire la taille du maillage mènera toujours à une amélioration de la convergence. Pour des bases constituées de fonctions gaussiennes, l'ajout de nouvelles fonctions ne mène pas systématiquement à une amélioration de la convergence. OCTOPUS donne accès à de nombreuses fonctionnelles par l'intermédiaire de la librairie LIBXC. Nous avons utilisé un propagateur basé sur le principe dit ETRS (Enforced Time Reversal Symmetry). Ce

propagateur est basé sur le fait qu'il est équivalent d'aller d'un temps  $t$  à un temps  $t + \Delta t/2$  que d'aller d'un temps  $t + \Delta t$  à un temps  $t + \Delta t/2$ . Ceci permet d'écrire l'égalité suivante :

Eq 3.36

$$\exp\left(-i\hat{H}(t)\frac{\Delta t}{2}\right)\varphi(t)=\exp\left(i\hat{H}(t+\Delta t)\frac{\Delta t}{2}\right)\varphi(t+\Delta t)$$

Eq 3.37

$$\varphi(t+\Delta t)=\exp\left(-i\hat{H}(t+\Delta t)\frac{\Delta t}{2}\right)\exp\left(-i\hat{H}(t)\frac{\Delta t}{2}\right)\varphi(t)$$

À ce stade, on fait une première hypothèse :

Eq 3.38

$$\varphi(t+\Delta t)\cong\exp(-i\hat{H}(t)\Delta t)\varphi(t)$$

Une expression approchée de  $\varphi(r, t)$  est alors obtenue en utilisant le développement de Taylor au quatrième ordre de l'exponentielle :

Eq 3.39

$$\exp(-i\hat{H}(t)\Delta t)\cong\sum_{n=0}^4\frac{(-i\Delta t)^n}{n!}\hat{H}(t)^n$$

Cette expression approchée de  $\varphi(t+\Delta t)$  permet alors de calculer  $\hat{H}(t+\Delta t)$  (une nouvelle fois par l'intermédiaire de son développement de Taylor au quatrième ordre).

D'autres propagateurs (Crank-Nicholson, Magnus) et d'autres manières de calculer une valeur approchée des exponentielles (Lanczos, Chebyshev) existent et sont implémentés sous OCTOPUS. Cependant, pour les systèmes étudiés, ils n'offrent pas de réelle amélioration pour un temps de calcul plus important<sup>187</sup>. Lors de nos simulations les électrons de cœur ont été traités comme gelés et les noyaux ont été traités comme fixes. Afin d'éviter toute discontinuité, leurs effets conjoints a été traités par l'intermédiaire de pseudo-potentiels de type Troullier Martins<sup>188</sup>.

Enfin, un point important est la possibilité d'ajouter un potentiel absorbant sur le contour de notre boîte de calcul. Le but premier de ce potentiel est d'empêcher la majorité des réflexions sur la boîte. Son second intérêt est qu'il nous donne une manière simple d'obtenir le taux d'ionisation de notre système pour chaque temps. Il suffit en effet de définir le taux d'ionisation comme la différence entre la charge initiale du système et la charge présente dans la boîte de calcul à un temps  $t$ .

## **3.3 Population d'états de Rydberg avec une impulsion IR intense**

### **3.3.1 Introduction**

Les lasers impulsionnels IR (800 nm) femtosecondes permettent d'obtenir des impulsions laser extrêmement intenses (pouvant aisément atteindre  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>). L'interaction de ce type d'impulsion laser avec une molécule peut mener, de manière probable, à l'absorption de plusieurs photons IR par la molécule. En particulier, la molécule peut absorber un nombre de photons supérieur au nombre de photons nécessaire pour dépasser son potentiel d'ionisation. Ce mécanisme est appelé ionisation au-dessus du seuil (ATI).

La première contribution à l'ionisation ATI d'une molécule est l'ionisation directe des premières orbitales. Si l'intensité laser est faible, le signal mesuré peut provenir presque exclusivement des premières orbitales de la molécule. Pour des intensités plus élevées, les contributions des orbitales plus profondes peuvent devenir importantes. Dans le cas où seule l'ionisation directe est présente, ce qui est majoritairement le cas pour des systèmes modèles comme les atomes, ce type d'expériences peut être simulé à partir de théories semi-classiques adaptées au traitement de la physique des champs forts (par exemple la théorie SFA ou strong field approximation). Dans un spectre de photoélectrons, ces

contributions se caractérisent par un fort élargissement provenant de la largeur spectrale de l'impulsion et de la structure vibrationnelle de la molécule. Les descriptions de type SFA sont difficiles à adapter à des molécules complexes et au comportement multi-électronique. Lorsque l'on veut s'intéresser à l'ionisation multi-photonique de molécules complexes une autre description est nécessaire.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'ionisation des molécules uracile, thymine, cytosine et caféine pour lesquelles notre équipe a mesuré à la fois un spectre ATI et une structure marquée dans le spectre d'énergie des électrons. Cette structure se caractérise par l'invariance par rapport au décalage pondéromoteur et des contributions spectralement fines, malgré le spectre large de l'impulsion laser utilisée. Nous avons attribué cette contribution à une empreinte Rydberg de ces molécules. L'empreinte Rydberg dans une molécule correspond à une série d'états excités électroniques dont le recouvrement avec la fonction d'ondes électronique de l'état fondamentale de la molécule est faible. Plus spécifiquement, l'état électronique a peu de recouvrement avec la structure moléculaire, ceci a pour conséquence de faibles couplages électro-nucléaire et donc une longue durée de vie. De tels états ont été observés par P. Weber dans des hydrocarbures<sup>189</sup> et ont été proposés comme outil de spectroscopie électronique pour des molécules complexes permettant notamment d'étudier les conformations moléculaires.

La prise en compte théorique de ces états nécessite le calcul précis des états excités proches du seuil d'ionisation de la molécule. Il est alors nécessaire d'avoir recours à des méthodes ab-initio. Afin de modéliser l'expérience réalisée par le groupe, nous avons choisi d'utiliser la TDDFT. Cette théorie a été choisie pour sa capacité à traiter des molécules complexes pouvant être de taille importante et pour sa capacité à prédire le spectre de photoélectrons résolu en angle et ainsi permettre une comparaison directe avec l'expérience. Cependant, à cause de l'auto-interaction introduite en TDDFT, le calcul correct des états délocalisés d'une molécule demeure un challenge. Nous verrons donc tout d'abord avec quelle précision le calcul de ces états peut être effectué grâce aux nouvelles fonctionnelles développées pour le traitement de ce type de mécanismes. Ensuite, nous présenterons des résultats obtenus en collaboration avec Umberto de

Giovannini pour le calcul de spectres de photoélectrons résolus en angle. Pour ces calculs, nous discuterons en particulier de la robustesse du calcul de la contribution de l'ionisation directe et dans quelle mesure l'étude réalisée précédemment permettrait la simulation de l'empreinte de Rydberg de la molécule.

### 3.3.2 Observation expérimentale

L'expérience a été réalisée grâce à un laser de durée d'impulsions 25 femtosecondes à 800 nm (1.55 eV). L'intensité du laser était comprise entre  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> et  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. Le spectre d'énergie cinétique des électrons en fonction de l'intensité du laser a été mesuré au moyen d'un spectromètre à imagerie par cartographie de vitesse (VMI) et est présenté en figure 3.2 pour les 4 molécules étudiées. En plus de la structure en pics ATI large (environ 400 meV) séparés de l'énergie d'un photon attendue, ces cartes ont permis d'identifier une structure invariante vis-à-vis de l'intensité du laser à l'inverse des pics ATI dont la position se déplace vers les faibles énergies lorsque l'intensité du laser augmente. Cet effet est bien connu et peut être vu comme une augmentation du seuil d'ionisation engendré par l'énergie pondéromotrice du laser. La structure inattendue observée correspond à des pics fins (inférieure à 100 meV) dont la position n'est pas affectée par le décalage pondéromoteur. Ceci semble signifier que l'ionisation de ces états se fait de manière perturbative et avec un très faible nombre de photons impliqués. Ceci est renforcé par le fait que leur largeur soit similaire à celle de l'impulsion laser (spectre de 60 nm de large centré à 800 nm). Ces structures correspondent à des états identifiés aux énergies 0.37 eV, 0.63 eV, 0.93 eV et 1.15 eV pour la molécule uracile, 0.32 eV, 0.6 eV et 0.92 eV pour la molécule thymine, 0.63 eV et 0.93 eV pour la molécule cytosine et, enfin, 0.63 eV pour la molécule de caféine. Une étude détaillée des résultats expérimentaux peut être trouvée dans les références<sup>136</sup> et<sup>190</sup>. Il s'agit donc probablement d'états peuplés de manière multi-photonique, pour atteindre un niveau d'énergie proche du seuil, puis ionisés par un photon infrarouge dans la même impulsion. Nous allons maintenant chercher à identifier de manière théorique ces états.

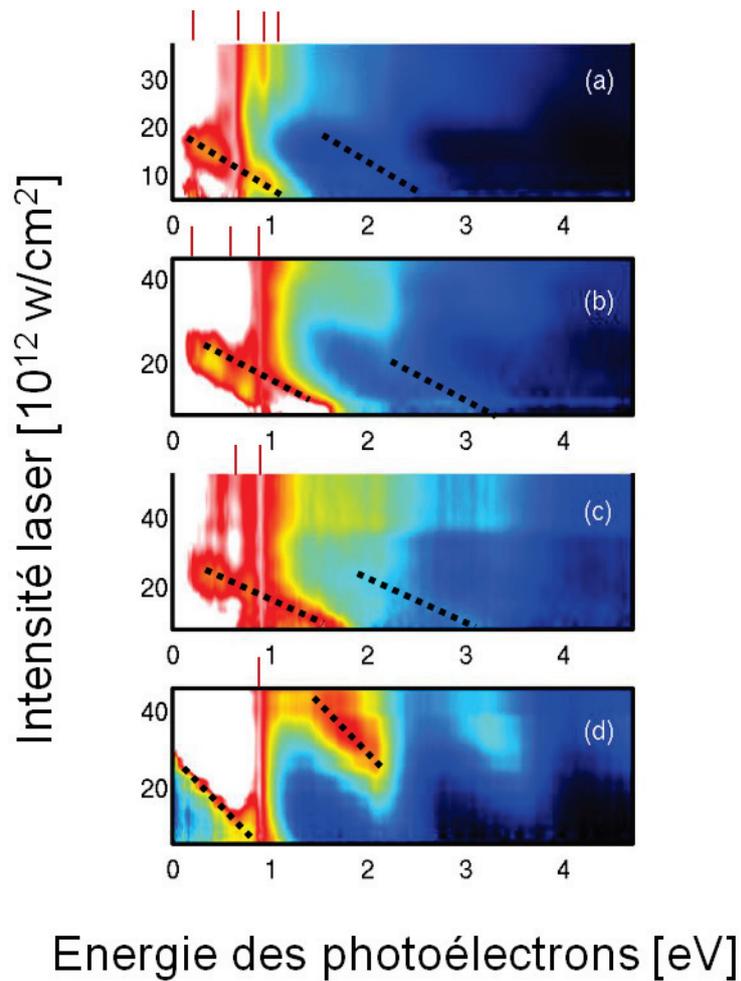


Figure 3.2 Spectre obtenu par notre équipe mettant en évidence la signature d'états de type Rydberg dans les spectres ATI de 4 molécules (uracile (a), thymine (b), cytosine (c), caféine (d)). Les traits pleins rouges indiquent les positions des contributions des états de type Rydberg. Les traits en pointillés noirs représentent l'évolution en fonction du décalage pondéromoteur des pics ATI d'ionisation directe.

### 3.3.3 Étude théorique

Nous souhaitons identifier les états mis en évidence expérimentalement. Pour ce faire, nous avons utilisé la TDDFT. Les simulations théoriques ont été réalisées avec le programme GAUSSIAN. Nous cherchons à identifier des états de type Rydberg, c'est-à-dire des états possèdent une forte extension spatiale, situé par définition à proximité du seuil d'ionisation des différentes molécules. Afin d'obtenir une énergie correcte pour ces états, il est nécessaire d'utiliser des fonctionnelles d'échange-corrélation correctes à longue distance, donc corrigeant le problème de self interaction inhérent à la DFT. Dans un second temps, il était nécessaire de connaître la nature des états afin de pouvoir écarter les états non délocalisés. Nous avons utilisé deux critères pour l'identification de la nature des états. Le premier critère utilisé est le diagnostique lambda<sup>191</sup>, il s'écrit :

Eq 3.40

$$\Lambda = \frac{\sum_{i,a} \kappa_{ia}^2 O_{ia}}{\sum_{i,a} \kappa_{ia}^2}$$

Eq 3.41

$$O_{ia} = \int |\phi_i(r)| |\phi_a(r)| dr$$

où  $\kappa_{ia}$  représente le poids de chaque contribution à l'état excité considéré et  $i$  représente les états initialement peuplés (orbitale réelle  $\phi_i(r)$ ) de la molécule et les états virtuels (orbitale virtuelle  $\phi_a(r)$ ). Le diagnostique lambda permet de rendre compte de la délocalisation induite par l'excitation. Une valeur de lambda élevée (proche de 1) correspond à un état à fort recouvrement, une faible valeur de lambda (typiquement inférieur à 0.3) correspondant à un état à faible recouvrement. Cependant, il n'est pas capable de différencier les états de type Rydberg, délocalisés loin des noyaux, et les états à transferts de charges où la densité électronique reste localisée à proximité des noyaux mais sur des sites de la molécule différents. Le calcul des coefficients lambda ainsi que la visualisation des orbitales moléculaires ont été réalisés grâce au logiciel GABEDIT<sup>192</sup>.

Afin de lever toute ambiguïté, nous avons utilisé un deuxième critère pour identifier la nature des états, il s'agit des Natural Bond Orbital (NBO). Ces orbitales constituent une base orthonormale construite de manière à avoir des orbitales constituées de peu de centres et à occupation maximale. Ce type d'orbitales est souvent utilisé car il donne la structure la plus proche d'une structure de type Lewis. Ces orbitales peuvent être classées en orbitales de type cœur, valence et Rydberg. Elles permettent donc de connaître le pourcentage d'orbitales de type Rydberg intervenant dans chaque état excité. Une valeur proche de 1 étant donc caractéristique d'un état de type Rydberg. En particulier, les NBO peuvent différencier les états de type Rydberg et les états à transfert de charges, et ainsi valider ou invalider les résultats obtenus avec le diagnostique lambda.

Trois fonctionnelles d'échange-corrélation corrigées à longue distance ont été utilisées pour l'étude. Une fonctionnelle basée sur de nombreux paramètres wB97XD<sup>193</sup>, une fonctionnelle hybride à séparation de portée CAM-B3LYP<sup>194</sup> et une fonctionnelle GGA à séparation de portée LC-BLYP<sup>195 196 197 198 199 200 201</sup>. Pour chaque fonctionnelle, la géométrie a été optimisée. Les simulations ont été réalisées avec la base 6-311++G\*\*<sup>202 203</sup>, base de taille importante adaptée à l'étude d'états délocalisés. Le nombre d'états de Rydberg d'une molécule est infini cependant le nombre d'états calculé va dépendre de la taille et de la nature de la base utilisé. En pratique l'extension spatiale des états calculés est limitée. Dans notre cas nous cherchons à calculer des états de Rydberg situés à une énergie éloigné du seuil d'ionisation. Nous nous attendons donc à ce que les états recherchés possèdent une extension spatiale limitée nous permettant de les calculer avec une basse de taille raisonnable.

### 3.3.3.1 Uracile

Quatre états participent de manière visible aux résultats expérimentaux sur l'empreinte de Rydberg de la molécule uracile. Les photoélectrons résultant de l'ionisation de ces états se situent à des énergies de 0.37 eV, 0.63 eV, 0.93 eV et 1.15 eV. Nous

allons présenter les résultats obtenus avec les trois fonctionnelles présentées précédemment en commençant par la fonctionnelle wB97XD.

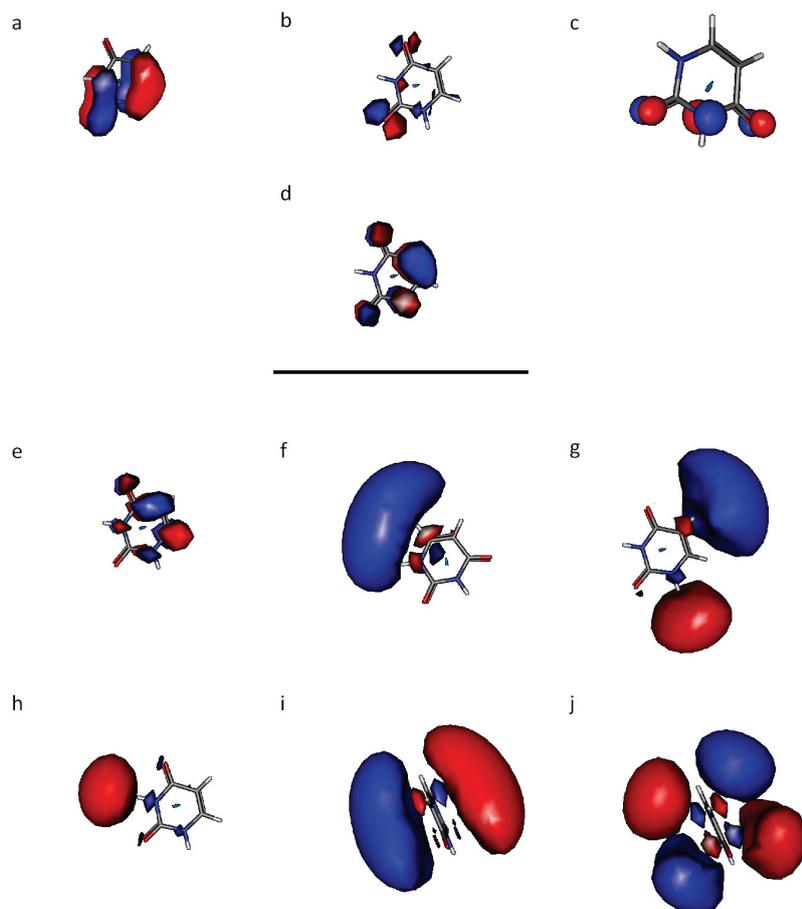
Tout d'abord, nous avons obtenu avec cette fonctionnelle un potentiel d'ionisation vertical de 9.58 eV en excellent accord avec la valeur expérimentale de 9.4-9.6 eV<sup>204</sup>. Le fait que nous ayons une valeur située dans la partie supérieure de l'intervalle expérimental est satisfaisant puisque nous avons calculé le potentiel d'ionisation vertical et non pas adiabatique. Le choix de l'utilisation du potentiel d'ionisation vertical et non pas adiabatique se justifie par la durée d'impulsion laser. En effet, la population et l'ionisation des états que nous souhaitons identifier ont lieu durant la même impulsion laser de durée d'environ 25 fs. Nous pouvons donc considérer que le système n'a pas le temps nécessaire pour relaxer entre la population de l'état excité et son ionisation. En utilisant la valeur du potentiel d'ionisation du calcul et pour une énergie de photon de 1.55 eV, les états recherchés ont des énergies de 8.4 eV, 8.66 eV, 8.96 eV et 9.18 eV. La table 3.1 résume les états susceptibles d'être les états recherchés. Dans cette table, la force d'oscillateur est renseignée, bien qu'elle ne puisse pas être reliée à la population des états excités dans notre cas puisque nous ne sommes pas en régime d'excitation linéaire. La force d'oscillateur est donnée car elle facilite l'identification des états suivant la fonctionnelle utilisée et permet donc une comparaison plus fiable des différentes fonctionnelles. La table 3.2 permet de comparer les écarts entre les énergies obtenus théoriquement et expérimentalement. La figure 3.2 présente la forme des orbitales impliquées dans les transitions présentes dans la table 3.3. Enfin la figure 3.3 présente les différence de densité électronique entre les états excité et l'état fondamentale de la molécule.

États	Exp (eV)	Th (eV)	n*	Force d'oscillateur	NBO (Rydberg)	$\Lambda$	Transition principale
1	8.4	8.3964	3.39	0.0022	0.91590	0.1278	27 → 31 (0.5190)
2	8.66	8.6617	3.85	0.0546	0.94943	0.1885	26 → 33 (0.4168)
3	8.96	8.9314	4.58	0.2078	0.32531	0.6814	25 → 30 (0.8878)
4	8.96	8.9342	4.59	0.0005	1.04832	0.1333	27 → 32 (0.6072)
5	9.18	9.1253	5.47	0.0111	1.06170	0.2146	29 → 40 (0.4027)
6	9.18	9.1426	5.58	0.0055	1.09648	0.2250	27 → 36 (0.3692)

Table 3.1 Résumé des états pouvant correspondre aux états recherchés. Sont indiqué dans les colonnes de gauche à droite, le numéro de l'état, l'énergie obtenu expérimentalement de l'état recherché, l'énergie obtenu théoriquement, le nombre quantique effectif associé à l'état, la force d'oscillateur, la partie d'orbitale de Rydberg associé au NBO de l'état, lambda et la transition principale entre orbitale réelle et virtuelle participant à l'état (la contribution de la transition est indiqué entre parenthèse).

	Expérimentale (eV)	Théorique (eV)
$\Delta_{12}$	0.26	0.2653
$\Delta_{23}$	0.3	0.2725
$\Delta_{34}$	0.22	0.1911/0.2084
$\Delta_{14}$	0.78	0.7289/0.7426
$\Delta_{13}$	0.56	0.5378
$\Delta_{24}$	0.52	0.4609/0.4809

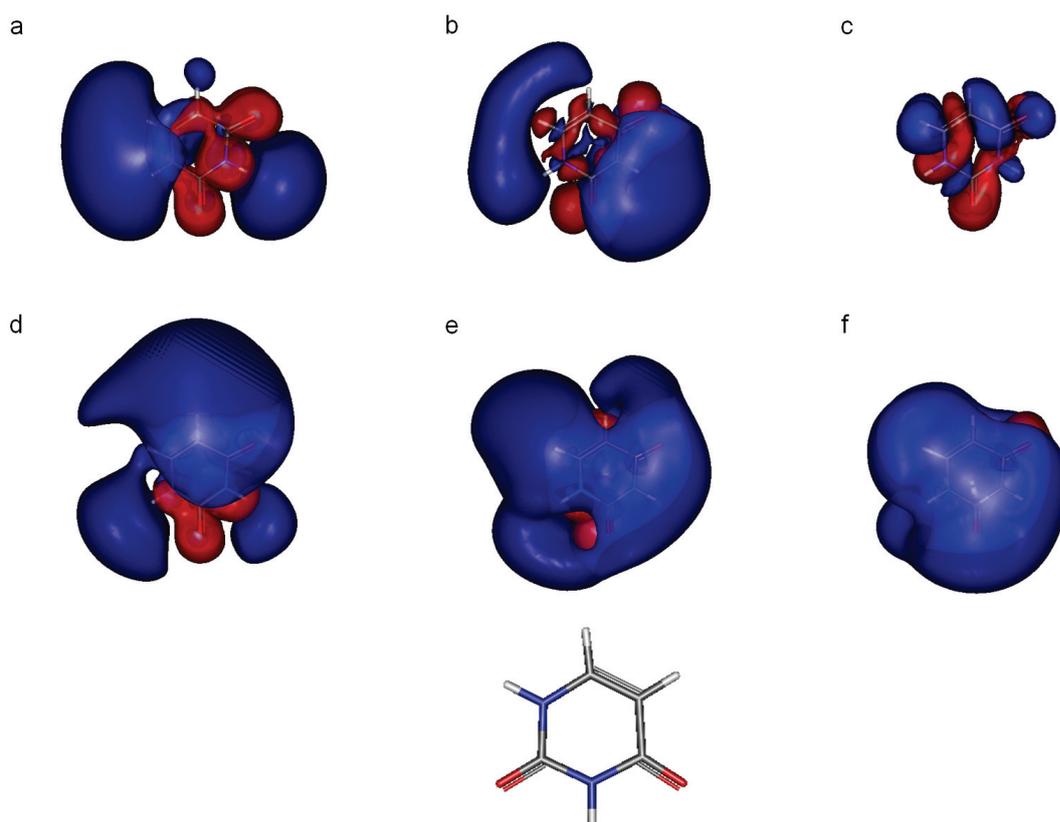
Table 3.2 Comparaison des écarts en énergies entre états obtenus de manière expérimentale et théorique.



*Figure 3.3 Représentation des orbitales moléculaires de la molécule uracile mis en jeu pour les états de Rydberg considérés (la couleur bleu représente les isosurfaces positive, la couleur rouge représente les isosurfaces négative) :*

*orbitales réelles 25 (a), 26 (b), 27 (c) et 29 (d).*

*orbitales virtuelles 30 (e), 31 (f), 32 (g), 33 (h), 36 (i), 40 (j).*



*Figure 3.4 Différence entre la densité électronique de l'état fondamentale et la densité électronique des états 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5(e), 6 (f) telle que numéroté dans la table 3.1. Les surface bleue (rouge) représente les zones où la densité électronique à augmenté (diminuée) lors de l'excitation.*

Nous observons immédiatement un excellent accord entre théorie et expérience. Pour les quatre états observés expérimentalement, un état situé à moins de 0.1 eV de la valeur mesurée existe. Pour les états situés à 8.96 eV et 9.18 eV (pics aux énergie de 0,93 eV et 1.15 eV sur le spectre expérimental), deux états possibles très proches en énergie sont présents. Pour l'état situé à 8.96 eV, nous obtenons deux états quasi dégénérés, l'un étant un état localisé (population de l'orbitale 30 principalement voir Fig. 3.3 e), l'autre étant un état de type Rydberg (population de l'orbitale 32 principalement voir Fig. 3.3 g). Compte tenu de l'écart en énergie (0.028 eV) et le fait que les molécules produites dans l'expérience ne soit pas à température nulle, ces états sont quasi indiscernables. Pour l'état situé à 8.96 eV, deux états sont potentiellement possibles.

Leurs écarts en énergie demeurent trop faibles pour que nous puissions assurer que l'état le plus proche à 9.1426 eV ( population principale de l'orbitale 40 voir Fig. 3.3 j) soit l'état que nous recherchions, le second état étant situé à une énergie de 9.1426 eV (population principale de l'orbitale 36 voir Fig. 3.3 i). Il est même possible, étant donné la résolution expérimentale de quelques 10 meV, que nous observions les deux états. Nous observons un parfait accord entre les natures obtenues par les NBO et le diagnostic lambda et ce également pour les états non présentés ici. Ceci était attendu sur une molécule comme l'uracile constituée uniquement d'un cycle et donc peu propice au transfert de charges sur des grandes distances qui poseraient problèmes pour la fonctionnelle utilisée. Nous pouvons définir pour l'ensemble des états étudiés un nombre quantique principal effectif  $n^*$ . La valeur de ce nombre nous donne une indication sur l'extension spatiale de l'état. Il apparaît que seuls des états à faible  $n^*$  ont été peuplés, donc uniquement des états possèdent une extension spatiale limitée. Ceci était attendu pour la gamme d'énergie étudiée (des états plus proches du potentiel d'ionisation auraient eu un  $n^*$  plus grand) et valide le choix de notre base. En effet une base beaucoup plus importante aurait été nécessaire pour le calcul des états les plus proches du potentiel d'ionisation. Il apparaît aussi bien en observant les orbitales mises en jeu que les différences de densité électronique que les électrons se localisent de manière significative aux abords des atomes d'hydrogène (les deux états correspondant à l'état expérimental de plus haute énergie ont une forte contribution de part et d'autre de la molécule). Il semble donc possible que seuls des états de Rydberg possèdent une forme spatiale particulière peuvent être observés lors de cette expérience.

Nous avons réalisé la même étude pour la fonctionnelle CAM-B3LYP. Nous avons obtenu une valeur du potentiel d'ionisation vertical de 9.64 eV en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les états que nous recherchons se situent donc à des énergies de 8.46 eV, 8.72 eV, 9.02 eV et 9.24 eV pour cette fonctionnelle. Les résultats sont résumés dans les tables 3.3 et 3.4.

États	Exp (eV)	Th (eV)	n*	Force d'oscillateur	NBO (Rydberg)	$\Lambda$	Transition principale
1	8.46	8.1001	2.97	0.0019	0.92279	0.1738	27 → 31 (0.4247)
2	8.72	8.4859	3.43	0.0525	0.94697	0.2097	26 → 33 (0.5375)
3	9.02	8.6771	3.76	0.0002	1.01706	0.1236	27 → 32 (0.7833)
4	9.24	9.1210	5.12	0.0022	0.98476	0.2693	29 → 40 (0.7727)

Table 3.3 Résumé des états pouvant correspondre aux états recherchés.

	Expérimentale (eV)	Théorique (eV)
$\Delta_{12}$	0.26	0.3858
$\Delta_{23}$	0.3	0.1912
$\Delta_{34}$	0.22	0.4439
$\Delta_{14}$	0.78	1.0209
$\Delta_{13}$	0.56	0.577
$\Delta_{24}$	0.52	0.6351

Table 3.4 Comparaison des écarts en énergie entre états obtenus de manière expérimentale et théorique.

Nous constatons, dans le cas de la fonctionnelle CAM-B3LYP, un accord moins satisfaisant entre théorie et expérience. En effet, des écarts de plus de 0.3 eV sont observés. L'identification des états a été réalisée en utilisant les résultats obtenus avec la fonctionnelle wB97XD, nous pouvons donc observer que la fonctionnelle CAM-B3LYP tend à sous-estimer l'énergie des états. Les écarts en énergie entre états ne sont globalement pas respectés pour cette fonctionnelle avec des erreurs pouvant être supérieures à 100%.

Nous avons ensuite utilisé la fonctionnelle LC-BLYP, un potentiel d'ionisation de 9.86 eV est obtenu avec cette fonctionnelle. On constate que cette fonctionnelle surestime le potentiel d'ionisation de l'uracile. Les états que nous recherchons se situent donc à des énergies de 8.68 eV, 8.94 eV, 9.24 eV et 9.46 eV. Les résultats sont résumés dans les tables 3.5 et 3.6.

États	Exp (eV)	Th (eV)	n*	Force d'oscillateur	NBO (Rydberg)	$\Lambda$	Transition principale
1	8.68	9.0097	4.00	0.0057	0.97425	0.1428	27 → 30 (0.3104)
2	8.94	9.2691	4.80	0.0490	0.99319	0.1760	26 → 33 (0.3066)
3	9.24	9.4872	6.04	0.0295	1.05967	0.2610	29 → 39 (0.4425)
4	9.46	9.6811	8.72	0.0017	1.02864	0.1606	27 → 32 (0.1851)
5	9.46	9.7127	9.61	0.1917	0.345301	0.6544	25 → 31 (0.8145)

Table 3.5 Résumé des états pouvant correspondre aux états recherchés.

	Expérimentale (eV)	Théorique (eV)
$\Delta_{12}$	0.26	0.26
$\Delta_{23}$	0.3	0.21
$\Delta_{34}$	0.22	0.19
$\Delta_{14}$	0.78	0.67
$\Delta_{13}$	0.56	0.4775
$\Delta_{24}$	0.52	0.412

Table 3.6 Comparaison des écarts en énergie entre états obtenus de manière expérimentale et théorique.

Nous constatons un écart important en énergie entre théorie et expérience pour cette fonctionnelle. En revanche, les écarts en énergie sont satisfaisants, en bien meilleur accord avec l'expérience que ceux obtenus avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. Nous avons observé un état localisé très similaire à l'état présent pour la fonctionnelle wB97XD. Cet état est déplacé vers les hautes énergies pour la fonctionnelle LC-BLYP. On constate ici la difficulté d'avoir un traitement correct à la fois à longue et à courte portée, donc à la fois des états délocalisés et localisés. La fonctionnelle LC-BLYP, basée sur une fonctionnelle GGA, traite avec moins de précision les interactions à courte portée que la fonctionnelle wB97XD, ce qui explique ce décalage en énergie.

Nous constatons que la fonctionnelle wB97XD donne les meilleurs résultats. Ceci était attendu puisqu'il s'agit d'une fonctionnelle sophistiquée développée pour traiter ce type de problèmes. Cependant, il n'était pas attendu que les résultats soient en aussi bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons voulu tester d'autres fonctionnelles adaptées à l'étude des états délocalisés moins coûteuses en temps de calcul, dans le but de pouvoir réaliser la simulation du spectre de photoélectrons de manière dynamique en TDDFT. Les codes de calcul actuels permettant de tels calculs (OCTOPUS, TELEMANN) ne disposent pas encore de fonctionnelles telles que wB97XD et, même dans le cas contraire, le temps de calcul pourrait être prohibitif. À ce titre, la fonctionnelle LC-BLYP semble prometteuse. En effet, s'agissant d'une fonctionnelle GGA le temps de calcul demeure raisonnable et elle est disponible dans de nombreux codes de calcul (ainsi que dans la librairie de fonctionnelles LIBXC<sup>205</sup>). De plus, les résultats, bien que non satisfaisants, demeurent encourageants. Afin d'améliorer les résultats, nous avons souhaité optimiser le paramètre de séparation de portée d'une fonctionnelle GGA corrigée à longue portée. Une étude similaire a été menée pour l'étude d'espèces radicalaires à l'aide de la fonctionnelle LC-PBE<sup>206</sup>. Afin de pouvoir réaliser une comparaison et puisque les fonctionnelles PBE<sup>207</sup> <sup>208</sup> et BLYP donnent des résultats très similaires, nous avons mené cette étude sur la fonctionnelle LC-PBE.

Cette étude a consisté à optimiser le paramètre  $\omega$  de séparation de portée. La séparation de portée pour cette famille de fonctionnelle s'écrit :

Eq 3.42

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$$

Le système est donc traité à courte portée à 100 % DFT et à longue portée à 100 % Hartree-Fock (ou EXX). Le paramètre  $\omega$  permet de fixer la distance pour laquelle la séparation a lieu. Il est important de noter qu'il s'agit du seul paramètre ajustable de ces fonctionnelles. Nous avons calculé les états excités ainsi que le potentiel d'ionisation pour des paramètres  $\omega$  variant de 0.1 à 0.7 par pas de 0.1 et de 0.17 à 0.29 par pas de 0.01. Les valeurs du potentiel d'ionisation calculées, ainsi que le nombre d'états présents dans la gamme d'énergie nous intéressant (entre le potentiel d'ionisation de référence obtenu avec la fonctionnelle wB97XD et 1.55 eV en dessous), sont présentées en figure 3.5.

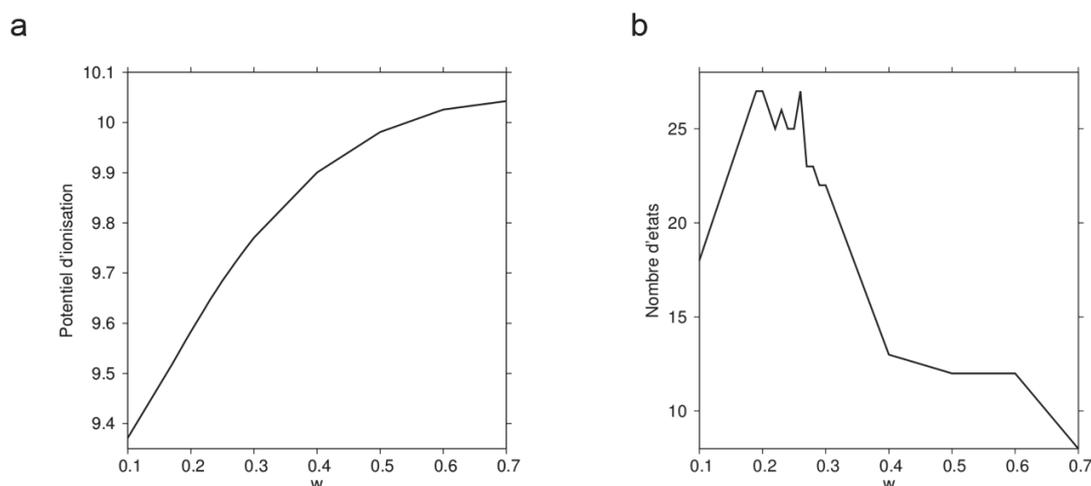


Figure 3.5 Potentiel d'ionisation (a) et nombre d'états présents dans la gamme d'énergie considérée (b) en fonction du paramètre.

Nous constatons que le potentiel d'ionisation augmente avec le paramètre  $\omega$ . La valeur de référence obtenue avec la fonctionnelle wB97XD étant reproduite pour  $\omega$  proche de 0.2, éloignée de la valeur standard de 0.4 utilisée habituellement. La densité d'états obtenue est en relation directe avec le potentiel d'ionisation, la densité d'états étant au plus haut pour des valeurs de  $\omega$  comprise entre 0.2 et 0.3. La densité d'états est attendue pour être forte dans la région immédiatement inférieure au potentiel d'ionisation. L'énergie des états identifiés avec la fonctionnelle wB97XD en fonction du paramètre  $\omega$  ainsi que l'évolution de l'écart en énergie entre les deux états les plus éloignés sont représentées en figure 3.6.

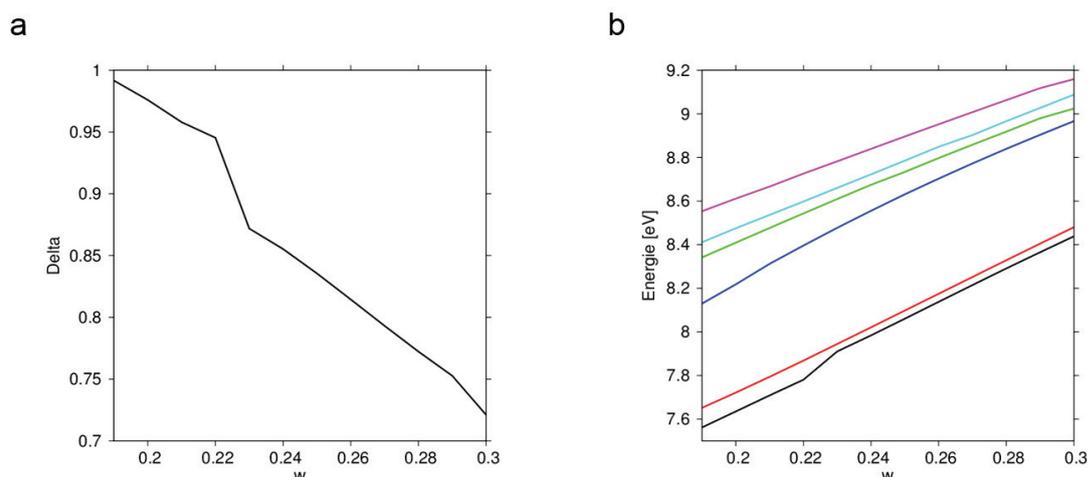


Figure 3.6 Écart en énergie entre les deux états les plus éloignés (a) et Énergie des états de Rydberg considérés (b) en fonction du paramètre.

Nous constatons une augmentation en énergie des états en fonction du paramètre  $\omega$  ainsi qu'une diminution de l'écart en énergie. Une valeur idéale de 0.28 semble apparaître (bien que la valeur exacte pour chaque état soit différente) supérieure à la valeur idéale proche de 0.2 obtenue pour le potentiel d'ionisation. Nous constatons que nous n'avons pas la même valeur de  $\omega$  pour chaque paramètre et qu'il est donc nécessaire de faire des compromis. Nous observons cependant que la valeur optimale est nettement différente de la valeur communément utilisée proche de 0.4. Il est intéressant de noter qu'une valeur idéale de 0.23 avait été obtenue pour les espèces radicalaires. L'utilisation d'un paramètre compris entre 0.2 et 0.3 semble être idéale, et ce pour un grand nombre de systèmes dans des configurations différentes.

### 3.3.3.2 Thymine

Trois états participent majoritairement à l'empreinte de Rydberg de la thymine, les photoélectrons résultant de leur ionisation possèdent une énergie de 0.32 eV, 0.6 eV et 0.92 eV. Nous avons obtenu un potentiel d'ionisation de 9.1212 eV pour la fonctionnelle wB97XD, en excellent accord avec le potentiel d'ionisation expérimental compris entre 9.0 eV et 9.2 eV. Les états que nous recherchons sont donc situés à des énergies de 7.8912 eV, 8.1712 eV et 8.4912 eV. Les résultats sont présentés en table 3.7 et 3.8. Les orbitales impliquées dans les transitions présentées dans la table 3.7 sont présentées en figure 3.7 et les différences de densité électronique entre états excités et états fondamentale sont présentés en figure 3.8. Nous constatons que les résultats sont en excellent accord entre théorie et expérience, bien que légèrement moins que dans le cas de l'uracile.

États	Exp (eV)	Th (eV)	n*	Force d'oscillateur	NBO	Transition principale
1	7.8912	7.8487	3.27	0.0065	1.01361	33 → 39 (0.8527)
2	7.8912	7.8500	3.33	0.3024	0.52690	31 → 38 (0.5375)
3	8.1712	7.9741	3.44	0.0141	1.06112	33 → 41 (0.3701)
4	8.1712	8.0931	3.64	0.0552	0.89780	32 → 35 (0.3280)
5	8.4912	8.3938	4.33	0.0358	0.91403	32 → 36 (0.2566)
6	8.4912	8.4188	4.40	0.0439	1.06796	33 → 43 (0.6708)

Table 3.7 Résumé des états pouvant correspondre aux états recherchés.

	Expérimentale	Théorique
$\Delta_{12}$	0.28	0.12/0.24
$\Delta_{23}$	0.32	0.4197/0.3007/0.3257
$\Delta_{13}$	0.6	0.5451/0.5701

Table 3.8 Comparaison des écarts en énergie entre états obtenus de manière expérimentale et théorique.

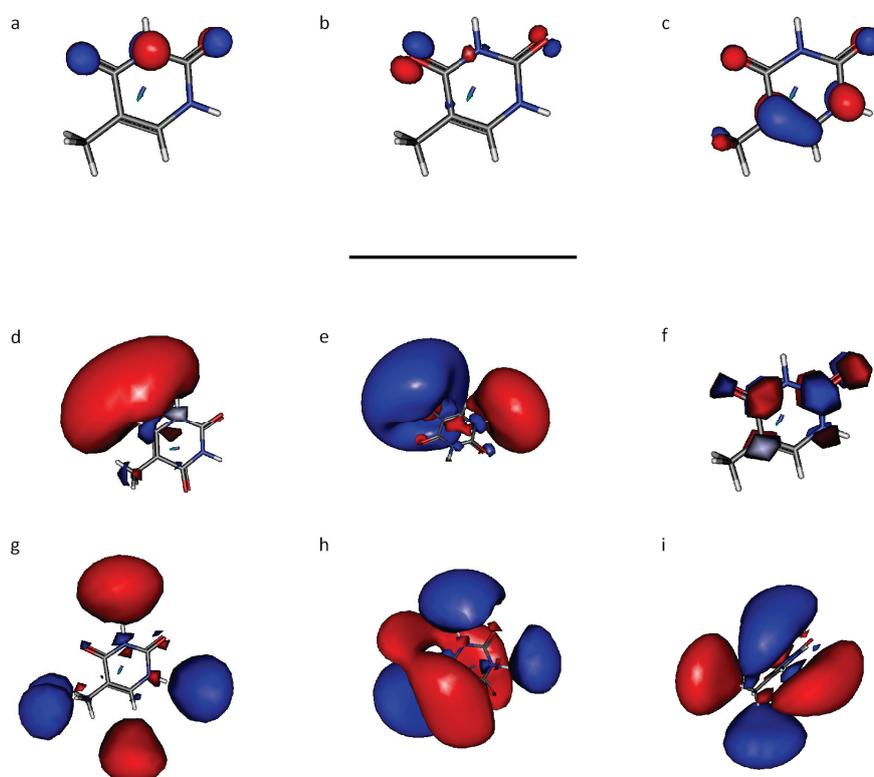


Figure 3.7 Représentation des orbitales moléculaires de la molécule thymine mis en jeu pour les états de Rydberg considérés (la couleur bleu représente les isosurfaces positive, la couleur rouge représente les isosurfaces négative).

Orbitales réelles 31 (a), 32 (b) et 33 (c).

Orbitales virtuelles 35 (d), 36 (e), 38 (f), 39 (g), 41 (h) et 43 (i).

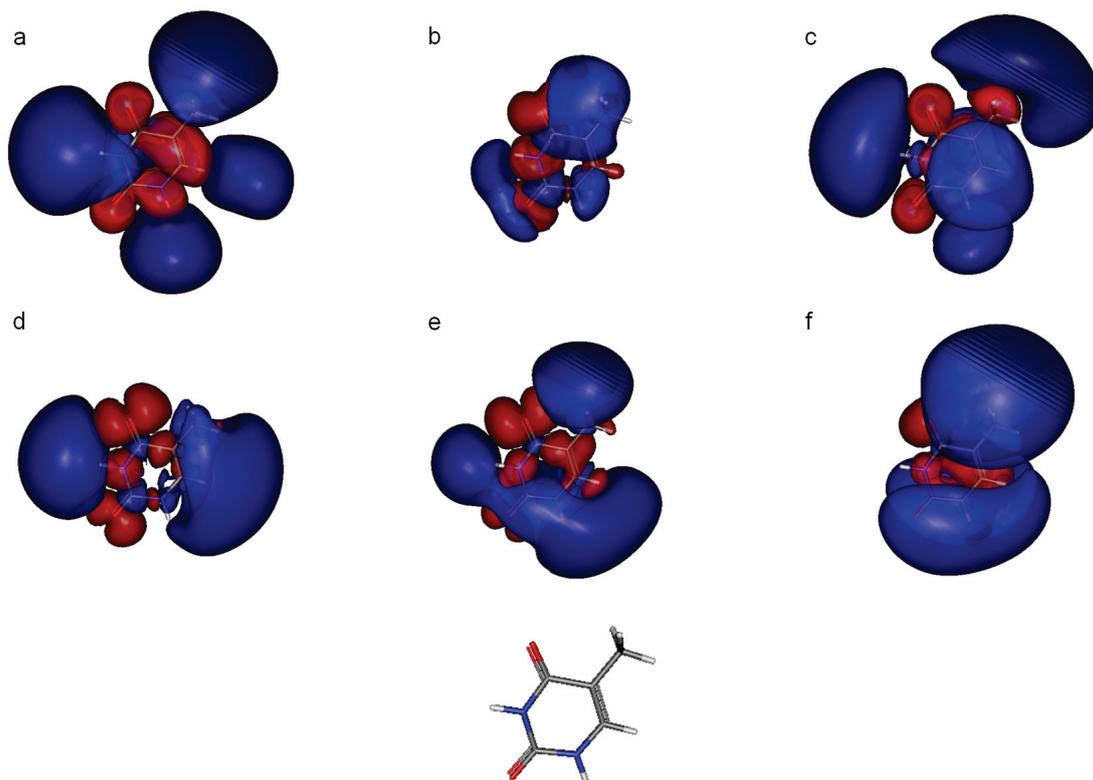


Figure 3.8 Différence entre la densité électronique de l'état fondamentale et la densité électronique des états 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5(e), 6 (f) telle que numéroté dans la table 3.7. Les surface bleue (rouge) représente les zones où la densité électronique à augmenté (diminuée) lors de l'excitation.

### 3.3.3.3 cytosine

Deux états participent à l'empreinte de Rydberg de la molécule de cytosine. L'énergie des électrons résultant de l'ionisation de ces états est de 0.63 eV et 0.93 eV. Nous avons obtenu un potentiel d'ionisation de 8.8379 eV en excellent accord avec les valeurs expérimentales comprises entre 8.8 eV et 9.0 eV. Les états que nous recherchons sont donc situés à des énergies de 7.9179 eV et 8.2179 eV. Les résultats sont résumés dans les tables 3.9 et 3.10. Les orbitales mises en jeu sont présentées en figure 3.9 et les différences de densité électronique entre état excité et état fondamentale sont présentés

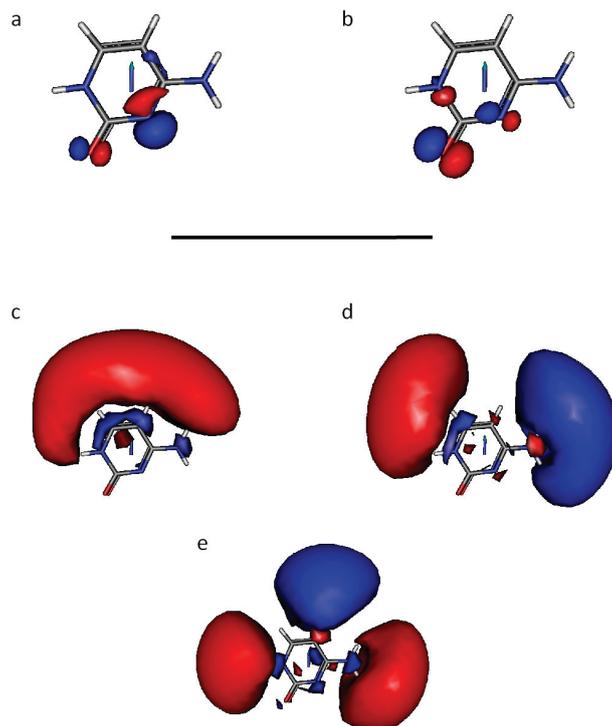
en figure 3.10. Nous constatons que l'accord entre théorie et expérience est satisfaisant. Le faible nombre d'états présent dans l'empreinte de Rydberg rend plus délicat leur identification.

États	Exp (eV)	Th (eV)	n*	Force d'oscillateur	NBO	Transition principale
1	7.9179	7.9569	3.93	0.0229	0.99362	27 → 31 (0.3518)
2	7.9179	8.0585	4.18	0.0167	1.03932	26 → 32 (0.3368)
3	8.2179	8.2320	4.74	0.0135	1.02842	26 → 33 (0.3075)

Table 3.9 Résumé des états pouvant correspondre aux états recherchés.

	Expérimentale	Théorique
$\Delta_{12}$	0.28	0.1735/0.2751

Table 3.10 Comparaison des écarts en énergie entre états obtenus de manière expérimentale et théorique.



*Figure 3.9 Représentation des orbitales moléculaires de la molécule de cytosine mises en jeu pour les états de Rydberg considérés (la couleur bleu représente les isosurfaces positives, la couleur rouge représente les isosurfaces négatives).*

*Orbitales réelles 26 (a) et 27 (b).*

*Orbitales virtuelles 31 (c), 32 (d) et 33 (e).*

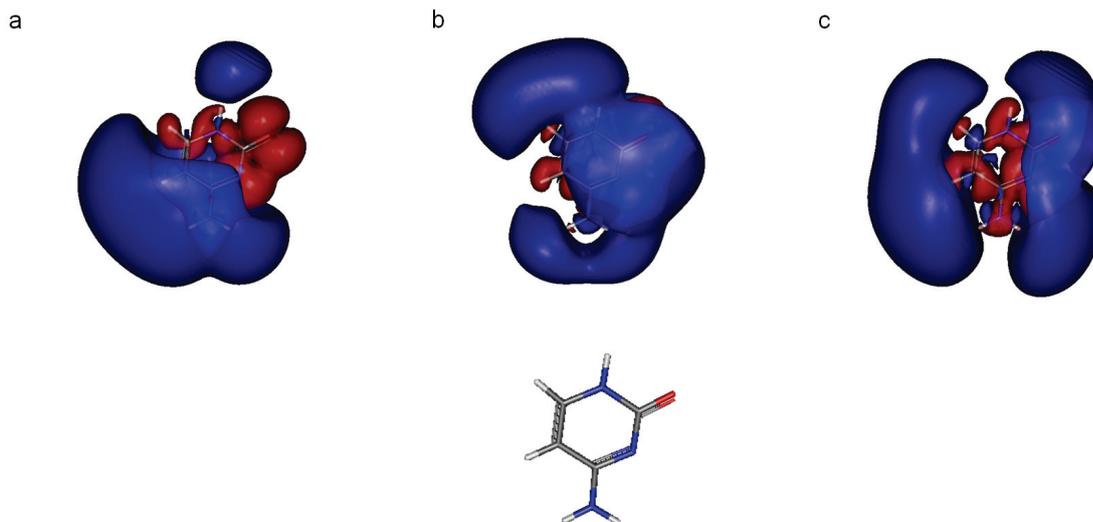


Figure 3.10 Différence entre la densité électronique de l'état fondamentale et la densité électronique des états 1 (a), 2 (b), et 3 (c) telle que numéroté dans la table 3.9. Les surface bleue (rouge) représente les zones où la densité électronique à augmenté (diminuée) lors de l'excitation.

### 3.3.3.4 Caféine

L'empreinte de Rydberg de la molécule de caféine est constituée d'un unique état dont l'énergie des photoélectrons résultant de son ionisation est 0.63 eV. Le potentiel d'ionisation obtenu avec la fonctionnelle wB97XD est de 8.2372 eV en bon accord avec la valeur théorique de 8.25 eV. L'état que nous recherchons se situe donc à une énergie de 7.3172 eV. Nous avons identifié plusieurs états pouvant correspondre à l'état recherché. Un état de type Rydberg à été obtenu dans cette zone d'énergie, il s'agit d'un état situé à une énergie de 7.2725 eV. Avec un seul état présent dans le spectre expérimental, il est difficile de déterminer l'état exact. Cette état ce caractérise par des contributions des orbitales réelles 49, 50 et 51 ainsi que des contributions des orbitales virtuelles 53, 54 et 55 (les orbitales sont présentées en figure 3.11 ainsi que la différence entre la densité électronique de l'état fondamentale et de l'état excité identifié). Ces orbitales virtuelles sont principalement délocalisées aux abords des atomes d'hydrogène.

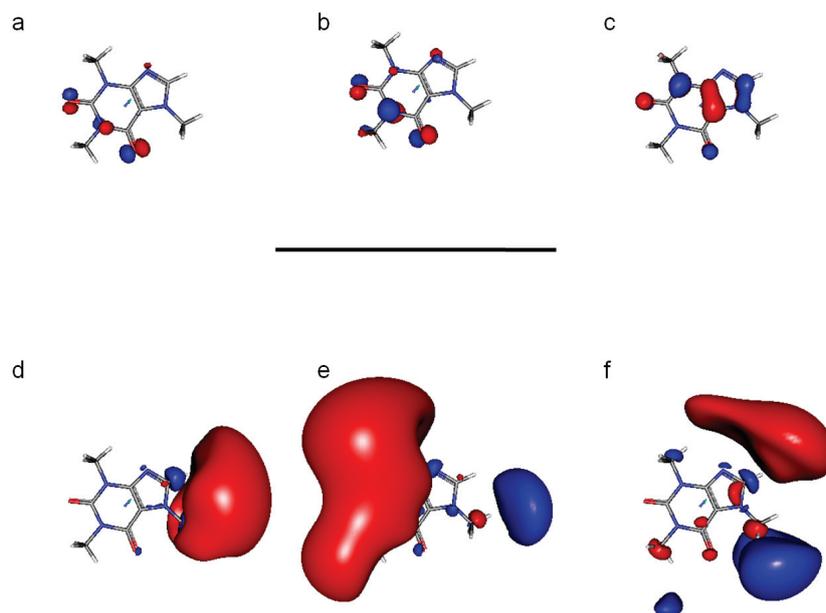
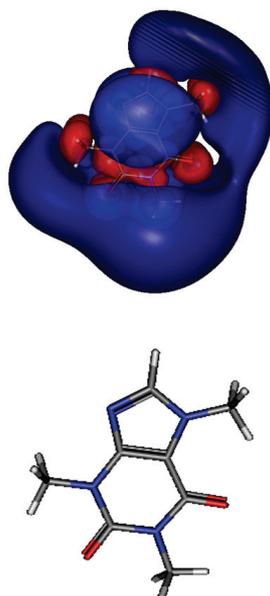


Figure 3.11 Représentation des orbitales moléculaires de la molécule caféine mis en jeu pour l'état de Rydberg considéré (la couleur bleu représente les isosurfaces positive, la couleur rouge représente les isosurfaces négative).

Orbitales réelles 49 (a), 50 (b) et 51 (c).

Orbitales virtuelles 53 (d), 54 (e) et 55 (f).



*Figure 3.12 Différence entre la densité électronique de l'état fondamentale et la densité électronique de l'état excité. Les surface bleue (rouge) représente les zones où la densité électronique à augmenté (diminuée) lors de l'excitation.*

### 3.3.4 Discussion sur la population d'états de Rydberg

Nous avons étudié expérimentalement les molécules d'uracile, de thymine, de cytosine et de caféine soumises à une impulsion laser infrarouge intense. L'ionisation multi-photonique de ces molécules à mener à une structure large typique des spectres ATI mais également à une structure de pics fins indépendants du décalage pondéromoteur, provenant de l'ionisation par un photon d'états excités proches du seuil d'ionisation de la molécule. Nous avons cherché à identifier ces états grâce à un calcul TDDFT. La comparaison entre théorie et expérience s'est révélée extrêmement satisfaisante dans le cas de l'utilisation de la fonctionnelle wB97XD. Ceci pouvait être attendu car cette fonctionnelle est corrigée à longue distance afin de supprimer l'erreur d'auto-interaction présente en TDDFT, ce qui permet d'améliorer de manière importante la précision de

calcul des états délocalisés. L'identification de ces états montre qu'ils sont, et ce pour toutes les molécules étudiées, situés aux abords des atomes d'hydrogènes pour les pics situés à basse énergie (ce qui est également le cas pour la molécule de caféine ne présentant qu'un seul état) et situés de part et d'autre de la structure moléculaire pour le pic situé à la plus haute énergie. Ces états, afin d'être peuplés et ionisés lors de la même impulsion laser d'une durée typique de 25 fs, doivent nécessairement posséder une durée de vie minimale d'une dizaine de femtosecondes. Cette durée de vie est largement probable si on considère des états de type Rydberg dont le recouvrement avec la fonction d'ondes électronique de l'état fondamentale de la molécule. Ceci implique de faibles couplages ce qui explique la durée de vie importante de ces états ainsi que leur forte contribution aux spectre ATI mesuré. En effet, ils ne vont pas seulement être peuplés de manière directe, mais essentiellement par l'intermédiaire de relaxations ultra-rapides par couplages vibroniques d'états voisins (les relaxation radiative sont négligeables car pour des états de Rydberg de  $n^*$  autour de 5 leur durée caractéristique est de l'ordre de la centaine de nanosecondes). Pour des impulsions plus longues, d'autres états peuvent être peuplés. Nous avons donc considéré les états qui pouvaient être peuplés et ionisés efficacement par une impulsion laser courte. Dans cette configuration, la population est alors piégée dans ces états spécifiques localisés autour des atomes d'hydrogène. Les différence entre la densité électronique des états identifiés et la densité électronique de l'état fondamentale de la molécule pour chaque état observé expérimentalement sont résumées en figure 3.13. Au vu de la localisation spécifique des états peuplés (aux abords des hydrogène) on peut émettre une hypothèse : La population principale de ces états peut provenir de la relaxation d'états voisins par couplage vibronique. Ces relaxations doivent avoir lieu au sein de l'impulsion IR, c'est à dire sur une dizaine de femtosecondes. La forme des orbitales nous permet alors de supposer que pour la durée d'impulsion utilisée dans notre expérience (typiquement 25 fs) seuls les états relaxant fortement grâce aux modes de vibrations rapides impliquant des noyaux d'hydrogène (du à leur topologie d'intersection conique) relaxeront suffisamment rapidement. La validation de cette hypothèse nécessite la réalisation d'expériences d'ionisation en champ fort de ces molécules pour des durées variables de l'impulsion IR. Toutefois, les résultats obtenus expérimentalement montre que l'augmentation de la durée d'impulsion ne fait

qu'augmenter la fragmentation de la molécule et ne change pas (et ne fait pas disparaître) le spectre Rydberg. Une autre piste serait la réalisation d'expériences en polarisation circulaire du champ. Une telle polarisation favoriserait la population d'états de Rydberg à fort moment angulaire et pourrait mener à une modification de l'empreinte de Rydberg de la molécule.

Ces travaux ont donc permis d'apporter un nouvel éclairage sur la réponse non linéaire d'une série de molécules d'intérêt biologique. Ces informations sont cruciales pour les expériences basées sur l'ionisation en champ fort que l'on souhaite étendre à des systèmes plus complexes mais également les expériences d'ATI qui révèlent des effets de diffraction qui ont une signature dans le spectre de photoélectrons. Ces expériences, réalisées par exemple sur des molécules diatomiques, permettent d'extraire des distances internucléaires<sup>209</sup>. La spectrométrie par génération d'harmoniques d'ordre élevé nécessite également la connaissance des états moléculaires impliqués lors de l'ionisation en champ fort. Nos résultats apportent des réponses également dans ce contexte.

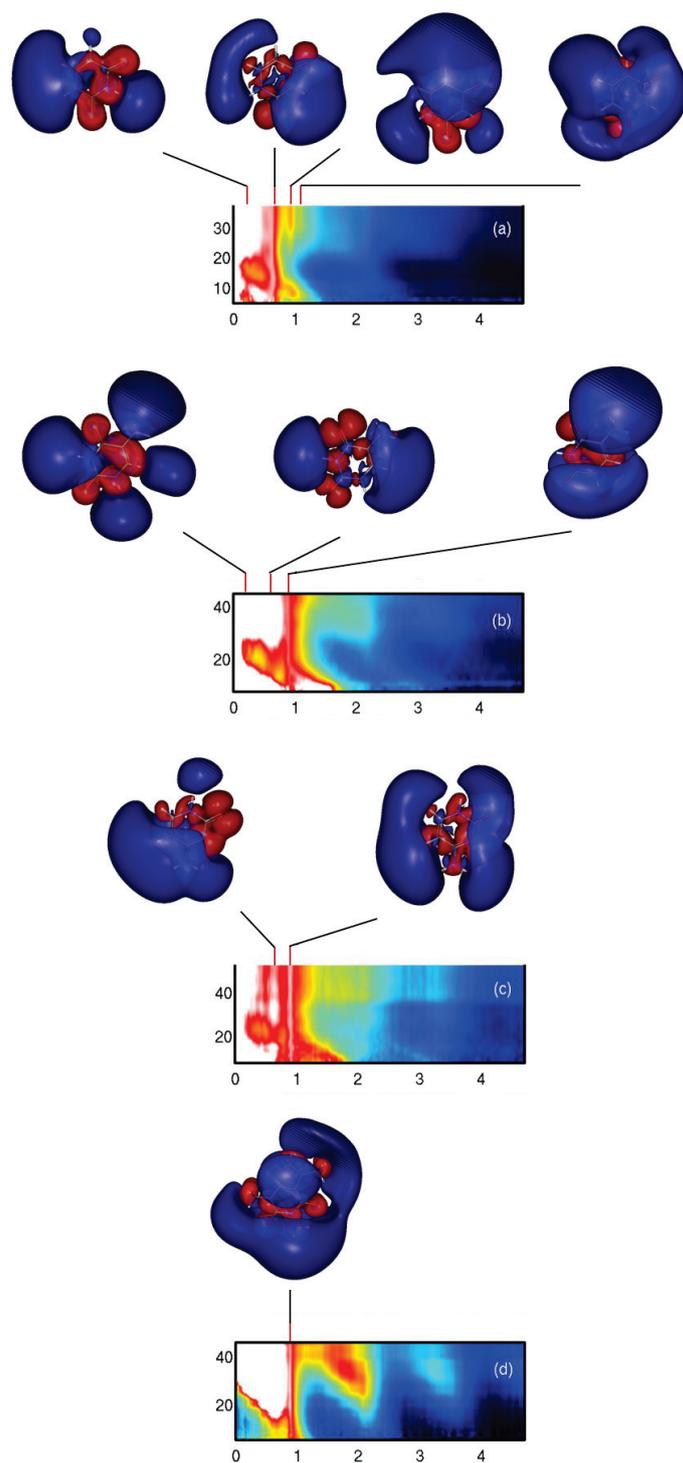


Figure 3.13. Résumé des différences de densité électronique entre le, ou l'un des, état identifié comme responsable des contributions observées expérimentalement pour les molécules uracile (a), thymine (b), cytosine (c) et caféine (d).

### 3.3.5 Calculs de spectres de photoélectrons résolus en angle

Nous avons montré que la TDDFT était apte à calculer avec précision les états excités proches du seuil d'ionisation pour les molécules étudiées expérimentalement. Cependant, cette étude ne nous permet pas une comparaison directe entre théorie et expérience. En effet, afin de réaliser une telle comparaison, nous devons simuler l'observable expérimentale. Dans notre cas, nous devons être capable de calculer le spectre de photoélectrons résolu en angle mesuré lors de l'interaction des molécules avec un champ laser infrarouge intense. Deux méthodes pour la simulation de cette observable avec la TDDFT ont été proposées : elles se nomment mask method et full mask method<sup>210</sup>. Ces méthodes sont utilisées en espace réel. Elles consistent en une séparation de l'espace de simulation en 3 zones. Une première zone située à proximité du système, correspondant à la zone d'interaction où la simulation est réalisée par TDDFT. Une deuxième zone où le système est considéré libre et la propagation est réalisé par l'intermédiaire de fonction de Volkov. La troisième zone sert de transition entre les deux zones décrites précédemment. La différence entre la full mask method et la mask method est que, dans le cas de la mask method, les électrons ne sont pas autorisés à aller de la région extérieure à la région intérieure. Cette approximation est valide lorsque la zone d'interaction est suffisamment grande pour contenir toutes les trajectoires de recollisions accessibles pour les paramètres de la simulation ou lorsque l'intensité laser est faible.

La simulation de spectres de photoélectrons de la molécule d'uracile a été réalisée par Umberto de Giovannini (San Sebastian) en collaboration avec notre équipe. Cette étude a été limitée à la molécule d'uracile car il s'agit de la molécule de plus petite taille, permettant donc un temps de calcul plus faible. Ceci était nécessaire car la simulation de spectres de photoélectrons demande d'importants temps de calcul et que de nombreux calculs tests sont nécessaires puisqu'un tel type de calcul sur une molécule complexe demeure un challenge théorique important. Afin de permettre une comparaison avec l'expérience, il est nécessaire de réaliser une moyenne en fonction de différentes orientations de la molécule. 10 orientations du champ ont ainsi été utilisées. Chaque

simulation donne accès à une carte à trois dimensions des électrons émis. Un exemple de telle carte est présenté en figure 3.14. Différentes fonctionnelles et paramètres de simulations ont été testés et les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus pour la fonctionnelle LDA corrigée avec une correction de type *average density self interaction correction*<sup>211</sup> et la *full mask method*. Les résultats pour deux intensités laser différentes de  $7 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> et  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> sont présentés en figure 3.15. Nous constatons la présence des pics ATI provenant de l'ionisation directe. Nous constatons également que l'ensemble du spectre subit un décalage dû à l'énergie pondéromotrice. Compte tenu de la différence d'intensité entre les deux paramètres laser, un décalage de 0,18 eV est attendu. Ce décalage est bien retrouvé dans la simulation. Lors des simulations précédentes, des pics d'ionisation directe, séparés d'une énergie correspondant à un photon, étaient toujours présents. Cependant, leurs positions pouvaient ne pas être en accord avec les positions expérimentales à cause de l'erreur réalisée sur la valeur du potentiel d'ionisation dans la simulation. Dans le cas de l'utilisation de la *mask method*, des pics supplémentaires pouvaient apparaître. Ces pics, pour la plupart, provenaient de réflexions non physiques aux limites des différentes zones de calcul. La méthode LDA-ADSIC donne un potentiel d'ionisation satisfaisant et la méthode full mask permet de s'affranchir de la grande majorité des problèmes de réflexion. Cependant, l'utilisation de la méthode full mask augmente le coût de calcul. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec l'expérience pour la partie ATI. Nous constatons donc que la TDDFT est parfaitement capable de simuler les pics ATI provenant de l'ionisation directe de molécules d'intérêt biologique. Ceci avait déjà été observé pour des cluster de sodium<sup>212</sup> et pour la molécule C<sub>60</sub><sup>76</sup>.

L'ensemble du spectre calculé est soumis au décalage pondéromoteur, il n'y a pas de contributions fines dont la position en énergie ne dépend pas de l'intensité laser. Il apparaît que cette simulation n'est pas en mesure de représenter la population puis l'ionisation des états identifiés précédemment. Nous souhaitons discuter des raisons possibles de cette absence et des pistes à suivre afin d'améliorer la comparaison entre théorie et expérience. La première possibilité pour l'absence de ces états serait l'utilisation d'une boîte de simulation trop petite pour contenir les états en question. L'étude

précédente permet de répondre à cette question. Il apparaît que les états considérés ne possèdent pas une très importante extension spatiale. Ils peuvent donc être contenus dans la boîte de simulation. En revanche, la connaissance de ces états va permettre d'optimiser les paramètres de simulations, aussi bien pour l'utilisation de la méthode mask que de la méthode full mask, afin de réduire le temps de calcul. La seconde possibilité serait que, dans la simulation, ces états ne soient pas suffisamment peuplés. Dans le cas d'une population directe, l'absence de dépendance temporelle du kernel peut réduire grandement leur population. Cet effet peut être testé grâce à un système modèle. Cependant, un autre mode de population est considéré comme important dans ce type de mécanisme, il s'agit d'une population de ces états par relaxations vibroniques d'états voisins. De manière général, c'est l'absence de dynamiques nucléaires qui nous empêcherait alors d'observer ces états. L'utilisation d'un traitement classique de la dynamique nucléaire peut être envisagée. Ce type de simulation serait très coûteux en temps de calcul, il serait donc nécessaire de faire des tests sur un système modèle. L'étude que nous avons réalisée précédemment nous offre également un moyen de tester ces possibilités. En effet, nous avons montré que l'optimisation du paramètre  $w$  de la fonctionnelle LC-PBE permettait de retrouver les états mis en jeu. Cette fonctionnelle offre des temps de calcul raisonnables et pourrait être utilisée pour des tests de population de ces états excités.

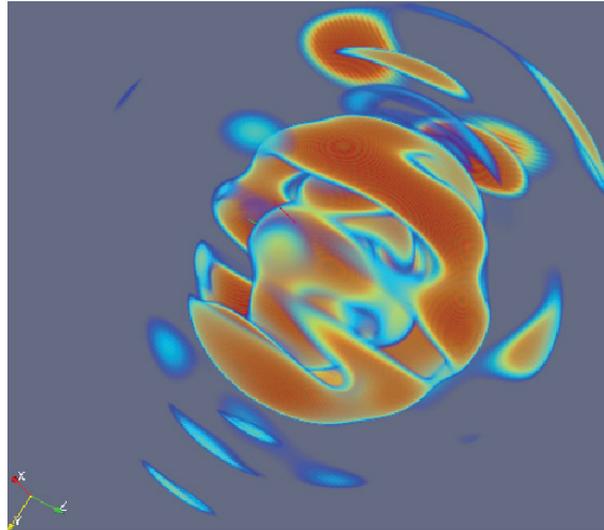


Figure 3.14. Représentation de la distribution de vitesse en 3D des photoélectrons obtenus lors d'un calcul sur la molécule d'uracile réalisé avec la mask method pour une orientation donnée.

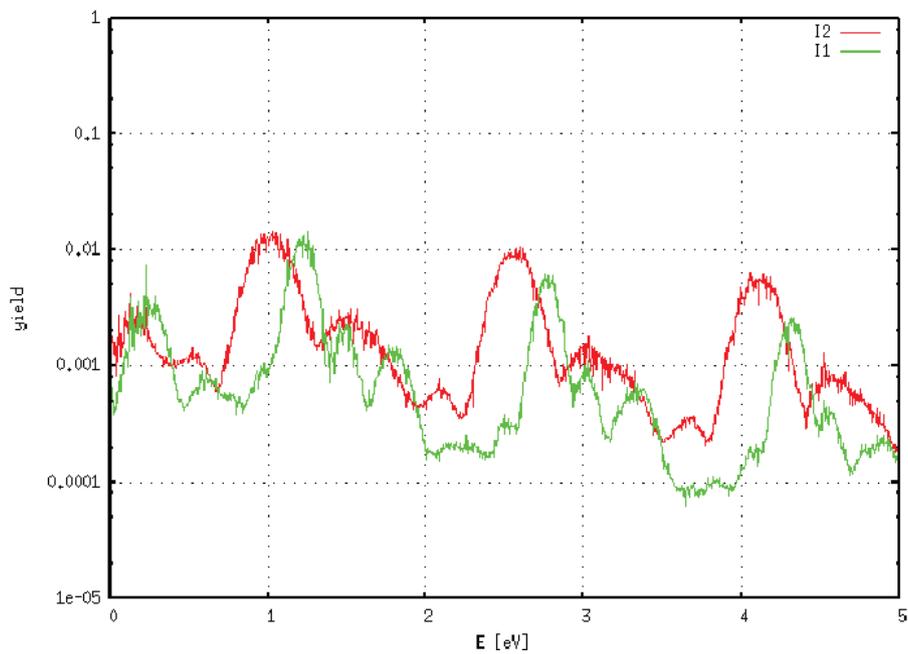


Figure 3.15 Spectre de photoélectrons de la molécule uracile pour des intensité laser de  $7 \cdot 10^{12}$  (vert) et  $10^{13}$  (rouge)  $w/cm^2$ .

### 3.3.6 Conclusion sur la population d'états de Rydberg

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus par notre groupe concernant l'ionisation de quatre molécules d'intérêt biologique (uracile, thymine, cytosine, caféine) par une impulsion infrarouge intense. Ces résultats ont mis en évidence la présence de contributions fines insensibles au décalage pondéromoteur en plus des pics ATI provenant de l'ionisation directe de la molécule. Ces contributions ont été attribuées à la population puis à l'ionisation lors de la même impulsion d'états Rydberg possédant un recouvrement faible avec la fonction d'ondes électronique de l'état fondamentale de la molécule. Nous avons ensuite présenté une étude de ces molécules grâce à la TDDFT qui a permis d'identifier avec précision ces états. Enfin, nous avons présenté des calculs de spectres de photoélectrons réalisés sur la molécule uracile. Ces calculs permettent une comparaison directe entre théorie et expérience. Les contributions ATI ont pu être simulées en bon accord avec les mesures expérimentales. La contribution des états de Rydberg n'a pour l'instant pas pu être retrouvée. L'absence de ces contributions a pu être rationalisée et les possibilités, pour permettre leur calcul, ont été discutées. Cette signature d'états est connue sous le nom d'empreinte de Rydberg.

L'empreinte de Rydberg d'une molécule peut être utilisée pour obtenir des informations sur sa structure nucléaire<sup>213 214 215</sup>. Cependant, il ne s'agit pas de la seule utilité de celle-ci. En effet, il est difficile de prédire les effets de l'interaction entre une molécule et un champ laser intense entraînant l'absorption de plusieurs photons. En particulier, seules les forces d'oscillateur mono-photonique peuvent être calculées. Or, la connaissance des états accessibles par de telles impulsions laser est primordiale dans le domaine de la physique ultra-rapide. Ce type d'impulsions est utilisé pour la génération d'harmoniques élevées et pour la spectroscopie d'harmoniques. Les spectres d'harmoniques obtenus dépendent de la densité électronique de la molécule ionisée lors de la recombinaison, or, cette densité électronique va dépendre des états peuplés par l'impulsion IR intense. La compréhension de ces spectres nécessite la connaissance de l'empreinte de Rydberg de la molécule étudiée. Cette empreinte est donc une méthode de

spectroscopie électronique importante, en particulier dans le cadre de la physique ultra-rapide et des champs forts. Ces résultats sont actuellement en cours de publication.

## **3.4 contrôle attoseconde de l'ionisation moléculaire**

### **3.4.1 Introduction**

L'interaction entre une molécule et un champ électrique oscillant constitue l'élément le plus fondamental de l'interaction lumière-matière. Les échelles de temps atteignables avant l'avènement de la physique attoseconde ne permettaient pas d'observer la réponse des électrons à l'impulsion laser à leur propre échelle de temps. L'enveloppe de l'impulsion laser était déterminante, plus que la phase instantanée du champ. Or, il est maintenant possible d'obtenir une résolution temporelle suffisante pour connaître la réponse instantanée des électrons à l'impulsion laser. Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux et le traitement théorique de la première expérience de ce type. Cette expérience a été réalisée sur des molécules polyatomiques par notre groupe. Nous avons en particulier observé une modulation à l'échelle attoseconde de la photoionisation d'une molécule en fonction de la valeur instantanée du champ électrique du laser de pompe. Les travaux réalisés pendant la première partie de cette thèse présentés dans cette partie ont été présentés dans la référence <sup>60</sup>.

### **3.4.2 Observations expérimentales**

Cette expérience a été réalisée par notre équipe en collaboration avec le groupe d'Anne l'Huillier (Université de Lund) et de Marc J. J. Vrakking (Max Born Institut Berlin). Les premières mesures furent exécutées à Lund et nous avons ensuite continué ce projet

au MBI afin d'obtenir de meilleurs résultats. Elle consiste en l'étude pompe-sonde IR-XUV de trois molécules,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $C_2H_4$ <sup>60</sup>. L'impulsion IR était une impulsion à 800 nm d'intensité modérée, typiquement  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. Cette intensité était choisie afin de limiter au maximum l'ionisation des molécules par le champ IR seul. La durée typique de l'impulsion était de 30 fs. L'impulsion XUV consistait en un train d'impulsions contenues dans une enveloppe typique de 15 fs, chaque impulsion du train ayant une durée typique de 300 as. L'impulsion XUV traversait un filtre en aluminium menant à l'absorption des harmoniques d'ordre inférieure à 11. L'observable expérimentale était le taux d'ionisation total de la molécule en fonction du délai pompe-sonde à l'échelle attoseconde. Les résultats expérimentaux sont présentés en figure 3.16.

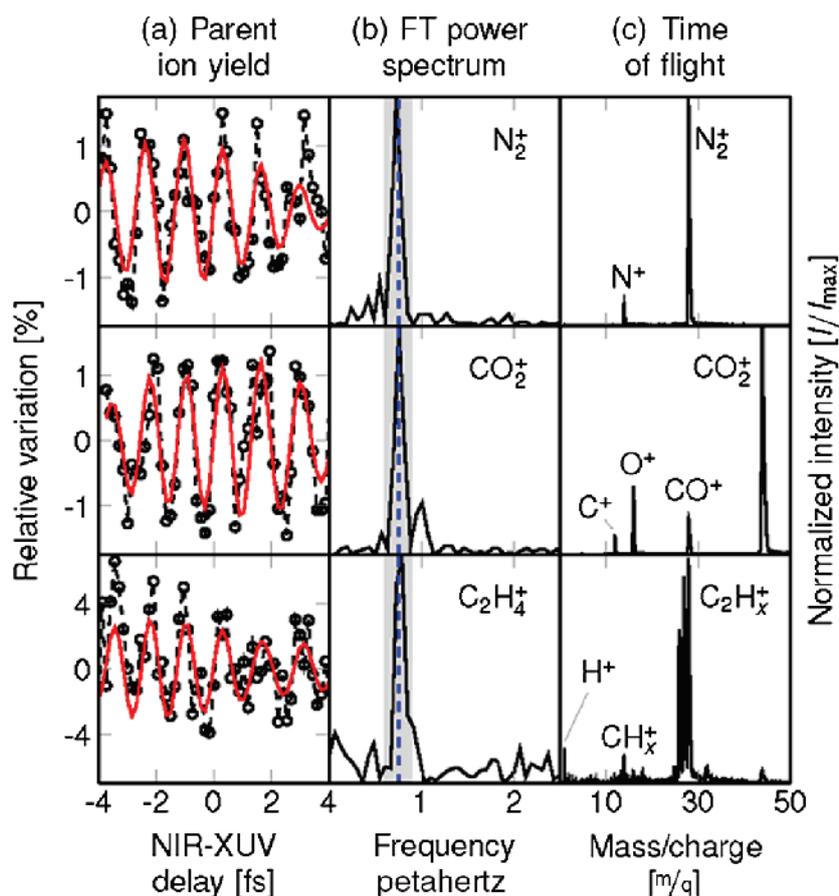


Figure 3.16 Colonne de gauche : variation en pourcentage du taux d'ionisation des molécules  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $C_2H_4$  en fonction du délai pompe sonde. Colonne centrale : transformée de Fourier du signal de taux d'ionisation en fonction du délai pompe sonde. Colonne de droite : spectre de masse obtenu pour les trois molécules. Image reproduit de la référence<sup>60</sup>.

Nous observons que le taux d'ionisation des molécules en fonction du délai pompe-sonde oscille deux fois plus rapidement que la période de l'impulsion IR (2,66 fs). L'amplitude d'oscillation obtenue est de 1-2% pour la molécule  $N_2$ , 2.5% pour la molécule de  $CO_2$  et 6% pour la molécule de  $C_2H_4$ . Il est important de noter que ces oscillations sont calculées en sommant les signaux provenant des ions parents et des fragments. Cela veut dire que nous n'observons pas un transfert de population entre ions parents et fragments. Nous sommes donc bien en présence d'un mécanisme dépendant de l'amplitude instantanée du champ laser de l'impulsion IR. Cette résolution temporelle peut être

atteinte grâce à la périodicité des champs et à la durée extrêmement courte (environ 300 as) de chaque impulsion XUV constituant le train d'impulsions. Le maximum d'ionisation semble intervenir au maximum du champ électrique, mais les données expérimentales ne permettent pas de l'affirmer avec certitude. Cependant, la reproductibilité des mesures va dans ce sens. Elles ne permettent également pas de savoir quelles impulsions jouent le rôle de pompe et quelles impulsions jouent le rôle de sonde. De manière générale, cette expérience, bien que conceptuellement simple reste extrêmement délicate à réaliser. Elle est d'ailleurs la première expérience de ce type dans le monde. Afin de pouvoir interpréter cette expérience, nous avons choisi d'utiliser la TDDFT dans sa formulation en espace réel et temps réel.

### 3.4.3 Hypothèse de travail

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la variation du taux d'ionisation observé précédemment. Nous allons résumer les différents mécanismes possibles afin de pouvoir guider la construction du développement théorique. Une première information est le fait que l'oscillation observée suit adiabatiquement le champ laser. Cela veut dire que nous ne sondons pas une dynamique d'états excités, l'échelle de temps de cette dynamique induirait un déphasage entre l'oscillation du taux d'ionisation et l'impulsion laser. En effet, la population de plusieurs états excités va mener à une oscillation de charges au sein de la molécule et ce après la fin de l'impulsion laser ayant peuplée ces états. Cette dynamique induite est très semblable à l'oscillation forcée des électrons soumis à une impulsion laser. Ces deux approches semblent équivalentes, nous devons donc prendre garde aux états fortement peuplés lors de notre simulation numérique. L'importance de la population instantanée des états tend à montrer que, dans le cas où nous sondons la dynamique intra-pulse, le paramètre déterminant sera la polarisabilité de la molécule. C'est effectivement la polarisabilité de la molécule qui va nous donner l'importance de son interaction instantanée avec l'impulsion laser. Nous

avons vu un élément général du mécanisme observé, nous allons maintenant voir en détail le mécanisme possible.

Trois types de mécanismes sont possibles, ceux où l'impulsion XUV sert de pompe et l'impulsion IR sert de sonde, le cas inverse (IR pompe XUV sonde) et le cas d'une interférence entre les deux impulsions.

Dans le cas où l'impulsion XUV servira de pompe, il est important de rappeler que le train d'impulsion XUV généré expérimentalement est filtré par un filtre en aluminium laissant uniquement passer les harmoniques d'ordre supérieur à 11, c'est-à-dire d'énergie supérieure à 17.05 eV. L'harmonique d'énergie la plus faible possède donc une énergie suffisante pour ioniser l'ensemble des molécules étudiées (la molécule étudiée avec le potentiel d'ionisation le plus élevé est la molécule  $N_2$ , dont le potentiel d'ionisation est de 15.581 eV). Un premier mécanisme possible est la population transitoire d'états excités proche du seuil d'ionisation de la molécule, les orbitales dépeuplées étant nécessairement inférieures à l'orbitale HOMO des molécules étudiées. Ces états seraient par la suite ionisés par l'impulsion IR par abaissement de barrière ou par simple absorption photonique. Ce mécanisme impliquerait nécessairement une augmentation du taux d'ionisation lorsque les extrêmes des deux impulsions sont synchronisées. Une seconde possibilité serait la population d'états au-dessus du seuil d'ionisation par l'impulsion XUV. Ces états peuvent avoir la possibilité de s'ioniser (états auto-ionisants) ou de se relaxer vers des états stables. L'impulsion IR aurait dans ce cas la possibilité d'inverser la relaxation standard de ces états. Nous ne pouvons pas prédire si le taux d'ionisation augmenterait ou diminuerait dans le cas où les extrêmes des deux impulsions seraient synchronisés. Dans les deux cas présentés ici, l'impulsion XUV peuple des états excités liés qui sont par la suite sondés par l'impulsion infrarouge. Ces états devraient posséder une durée de vie ce qui induirait un déphasage dans le signal observé. Afin d'expliquer le signal mesuré expérimentalement, il faudrait que la durée de la relaxation des états peuplés vers un état non affecté par l'impulsion infrarouge soit inférieure à la résolution temporelle de l'expérience, c'est-à-dire quelques dizaines d'attosecondes. Une telle relaxation par couplage vibronique dans une molécule lourde est improbable mais on ne

peut pas l'exclure. Dans tous les cas, pour ce scénario, notre modélisation TDDFT ne pourra pas rendre compte de cet effet.

Une autre possibilité est que l'impulsion IR serve d'impulsion pompe. Dans ce cas, le premier mécanisme possible est directement lié à la polarisation induite par le champ IR sur la molécule. En effet, le champ IR habille la molécule avec un effet de type effet Stark dynamique. Cet habillage ou polarisation peut être vu comme la population transitoire d'états virtuels. Ce nouvel état habillé de la molécule va servir d'état initial pour le calcul du taux de transition induit par l'impulsion XUV. Ceci peut être vu de manière phénoménologique, par l'intermédiaire de la règle d'or de Fermi :

Eq. 3.43

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | H^{XUV} | i \rangle|^2 \rho$$

qui devient dans ce cas :

Eq. 3.44

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | H^{XUV} | i_{\text{habillé}} \rangle|^2 \rho$$

De manière équivalente, en transformant l'équation dans la représentation d'Heisenberg, nous pouvons considérer l'effet comme étant un écrantage appliqué sur l'opérateur de champ :

Eq. 3.45

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | H_{\text{écranté}}^{XUV} | i \rangle|^2 \rho$$

Ce mécanisme serait donc une modification de l'absorption du champ XUV par le champ IR de manière instantanée. Cet effet peut être vu comme un habillage, un effet Stark sur la molécule ou comme un écrantage de l'impulsion XUV réalisé par la polarisation de la molécule induite par l'impulsion IR. La variation attoseconde du taux d'ionisation pourrait

provenir de la variation de la population d'états auto-ionisants ou de la variation de l'ionisation directe de la molécule par l'impulsion XUV. La population d'états présentant une dynamique, un temps de vie, n'est pas problématique puisque nous ne sommes sensibles qu'au taux d'ionisation totale présent lorsque toutes les relaxations ont eu lieu. Ce mécanisme peut, à priori, augmenter ou réduire le taux d'ionisation lorsque les maxima des deux impulsions sont synchronisés. L'impulsion IR pourrait également agir de manière multi-photonique en peuplant des états spécifiques d'énergies plus élevées qui seraient par la suite ionisés par le champ XUV. Dans notre cas, ce mécanisme est fortement improbable car il conduirait certainement à un déphasage entre le taux d'ionisation observé et les champs laser, nous sonderions alors une dynamique d'états excités particulière.

La dernière possibilité serait que l'effet observé provienne d'une interférence à deux couleurs (XUV et IR) conduisant à la variation de la population d'un état donné d'une manière similaire au signal observé lors d'une mesure RABBIT. Il n'est pas possible de prédire dans le cas général si cette interaction mènerait à une augmentation du taux d'ionisation ou à une diminution de celui-ci lorsque les extrêmes des impulsions IR et XUV sont synchronisés. Dans ce cas, le résultat dépendrait du détail de la structure électronique de la molécule et ne serait pas nécessairement présent pour toute molécule.

### **3.4.4 Comparaison théorie/expérience**

Nous avons brièvement identifié les mécanismes pouvant mener au signal obtenu expérimentalement. Dans cette partie, nous allons nous appliquer à réaliser la simulation dans des conditions correspondant aux conditions expérimentales. Le calcul de l'ionisation du système étant nécessaire l'utilisation de fonctionnelles corrigées à longues distances est indispensable. Deux fonctionnelles apparaissent intéressantes, la fonctionnelle LB-94<sup>216</sup>, une fonctionnelle GGA possédant le bon comportement asymptotique, et la fonctionnelle LDA corrigée. Les expériences ont été réalisées sur trois molécules : la

molécule  $N_2$ , la molécule  $CO_2$  et la molécule  $C_2H_4$ . Nous avons constaté l'importance de l'orientation moléculaire vis-à-vis de l'effet observé. Il est nécessaire, afin d'obtenir une comparaison théorie-expérience réaliste, d'effectuer plusieurs simulations suivant des orientations différentes. Dans le cas des molécules linéaires  $N_2$  et  $CO_2$ , un angle suffit pour définir l'orientation des polarisations laser vis-à-vis de l'orientation moléculaire, quatre simulations ont été réalisées suivant les angles  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $90^\circ$ . Pour la molécule planaire  $C_2H_4$ , 6 orientations ont été utilisées afin de réaliser un moyennage. Dans le cas des molécules linéaires les contributions de chaque orientation ont été multipliées par le sinus de l'angle de polarisation afin de tenir compte des différentes orientations équivalentes. Pour la molécule  $C_2H_4$  planaire, les contributions des orientations hors du plan ont été multipliées par deux afin de tenir compte des deux orientations équivalentes. Trois fonctionnelles ont été utilisées, les fonctionnelles LDA-SIC-pz (calculé avec un OEP suivant l'approximation Krieger-Li-Ifrate ou KLI<sup>217</sup>), LDA-SIC-Amaldi, LB-94. Les résultats peuvent être observés dans les figures : 3.17 1 pour la molécule  $N_2$ , 3.17 2 pour la molécule  $CO_2$  et 3.17 3 pour la molécule  $C_2H_4$ . Nous constatons tout d'abord, comme précédemment, que le sens d'oscillation peut varier en fonction de l'orientation moléculaire pour une même fonctionnelle mais également pour une même orientation pour deux fonctionnelles différentes. Si nous sondons l'effet instantané induit par la polarisation de la molécule par l'impulsion infrarouge sur l'interaction entre la molécule et l'impulsion XUV, il est donc attendu que le signal observé dépend de la polarisabilité de la molécule, et plus généralement, de son interaction avec le champ infrarouge. Cette interaction dépend de l'orientation de la molécule, il est alors attendu d'observer une signature de l'alignement moléculaire vis-à-vis de la polarisation laser. En effet, le potentiel moléculaire modifié par le champ infrarouge peut soit écranter soit améliorer l'effet de l'ionisation XUV. Par conséquent, en fonction de l'alignement moléculaire de fortes variations, des oscillations peuvent apparaître, voire même une inversion des maxima d'ionisation vis-à-vis des extrêmes du champ IR. En ce qui concerne les changements en fonction des fonctionnelles utilisées, cela représente les différentes qualités de représentation de l'interaction molécule laser en fonction des différentes fonctionnelles. Bien que des critères puissent être déterminés quant au choix de la fonctionnelle (par exemple l'importance d'une correction asymptotique, l'obtention de valeurs correctes du potentiel d'ionisation et

de la polarisabilité de la molécule étudiée), au final seule la comparaison des résultats avec l'expérience peut permettre de déterminer quelle est la fonctionnelle la plus adaptée. Les valeurs des amplitudes d'oscillation moyennées ainsi que les valeurs expérimentales sont résumées dans la table 3.10. Une nouvelle fois, nous observons que l'oscillation dans le cadre d'un échantillon non aligné dépend non seulement en amplitude mais également en phase de la fonctionnelle utilisée. La fonctionnelle LDA-SIC-pz donne les résultats les plus proches des mesures expérimentales. Seule cette fonctionnelle donne des résultats comparables pour les différentes molécules. Ainsi il apparaît que seule cette fonctionnelle peut être utilisée de manière prédictive sur ce type de système. Il est à noter que des valeurs très proches sont obtenues pour les molécules  $\text{CO}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  contrairement à l'expérience. Ceci peut provenir d'un nombre de calculs intervenant dans la moyenne insuffisant en particulier dans le cas de la molécule de  $\text{C}_2\text{H}_4$  non linéaire.

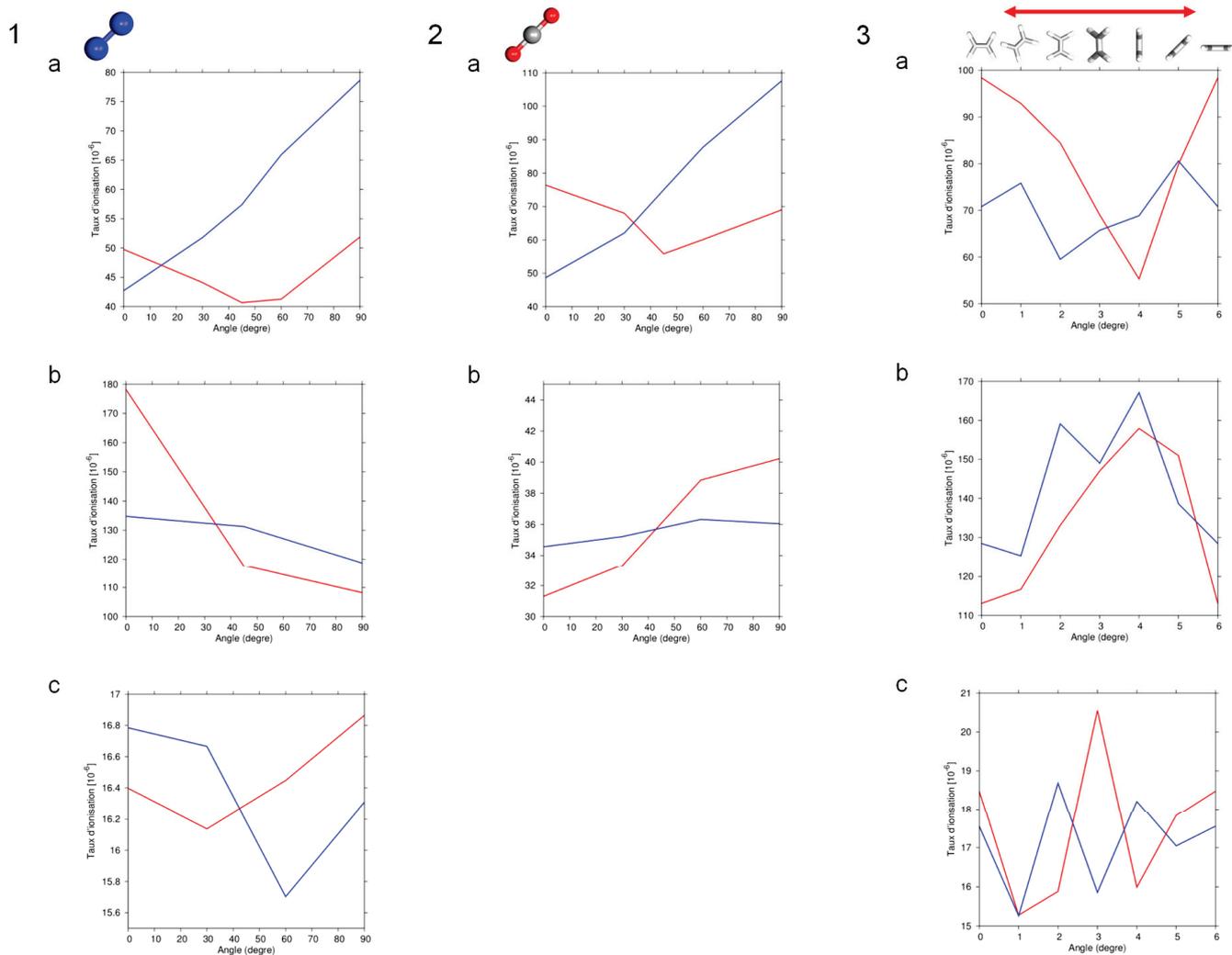


Figure 3.17 Taux d'ionisation des molécules  $N_2$  (1),  $CO_2$  (2) et  $C_2H_4$  (3) en fonction de l'orientation moléculaire. Les courbes rouges représentent le délai pour lequel les maxima des impulsions IR et XUV sont synchronisés, les courbes bleues représentent le délai pour lequel les maxima de l'impulsion XUV sont synchronisés avec les zéro de l'impulsion IR. Les fonctionnelles utilisées sont les fonctionnelle LDA-SIC-amaldi (1 (a), 2 (a), 3 (a)), LB-94 (1 (b) et 3 (b)) et LDA-SIC-pz (1 (c), 2 (b) et 3 (c)). Pour la molécule  $C_2H_4$  les géométries sont présentés sur le graphique supérieur.

	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Expérimentale	1%-2%	2.5%	6%
LDA-SIC-amaldi	-19%	-16%	10.2%
LB-94	-5%		-10.9%
LDA-SIC-pz	1.5%	4.7%	5%

*Table 3.10 Amplitude d'oscillation moyennée suivant les orientations. Le signe de la variation (dans le cas des simulations) correspond à une augmentation de l'ionisation induite par le champ IR pour le signe + et une diminution pour le signe -.*

Nous avons voulu observer l'évolution de l'amplitude d'oscillation en fonction de la polarisabilité des molécules. En effet, expérimentalement, la molécule la plus polarisable présente une amplitude d'oscillation plus importante. Afin de confirmer ceci, nous avons comparé les amplitudes d'oscillations dans le cas de molécules alignées suivant leur axe de plus forte polarisabilité. Pour cette orientation particulière, la molécule CO<sub>2</sub> apparaît comme plus polarisable que la molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui apparaît elle-même comme plus polarisable que la molécule N<sub>2</sub>. Nous constatons alors que l'ordre des molécules n'est pas le même que pour des molécules non alignées. Les résultats peuvent être observés en figure 3.18. Nous constatons que l'amplitude d'oscillation est plus importante pour la molécule la plus polarisable et que l'évolution semble être linéaire (3 points ne sont sans doute pas suffisants pour affirmer cela avec certitude, l'étude expérimentale d'un plus grand nombre d'espèces moléculaires est nécessaire). Nous constatons donc que la TDDFT est capable de reproduire l'effet expérimental observé mais également d'apporter des réponses sur le mécanisme mis en évidence. Cependant, il apparaît que de plus amples tests, en particulier sur les fonctionnelles, ainsi que l'étude expérimentale d'un plus grand nombre d'espèces moléculaires est nécessaire afin de pouvoir utiliser la TDDFT de manière prédictive dans ce contexte.

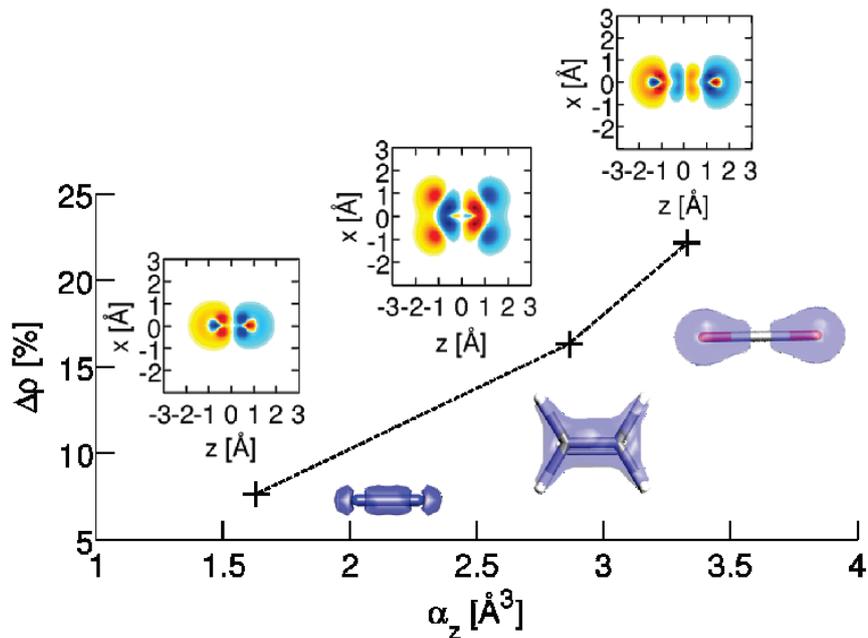


Figure 3.18<sup>60</sup> Évolution de l'amplitude d'oscillation en fonction de la polarisabilité moléculaire pour des molécules alignées. En insert la différence de densité électronique initiale et pour le temps correspondant au maximum du champ infrarouge pour chaque molécules.

### 3.4.5 Conclusion

Nous avons étudié de manière théorique la première expérience pompe-sonde de physique moléculaire attoseconde réalisée sur des molécules polyatomiques. Cette expérience complexe a montré une variation du taux d'ionisation des molécules à l'échelle attoseconde. La première volonté de l'étude théorique effectuée était de retrouver l'effet observé expérimentalement. Ceci était rendu difficile par le faible nombre d'observables accessibles expérimentalement. L'utilisation de la TDDFT nous a permis de reproduire l'effet désiré, et ce, grâce au calcul de l'unique observable expérimentale. Elle nous a également permis de mieux comprendre le mécanisme mis en évidence lors de cette expérience. Il apparaît donc que le phénomène observé provient de la modification de l'absorption du champ XUV induit, de manière instantanée, par le champ IR. Cette modification peut être vue comme un habillage de la molécule par le champ IR (type effet

Stark) ou, de manière analogue, comme un écrantage du champ XUV par le champ IR. Ce mécanisme peut également être interprété comme la sonde par le champ XUV de l'oscillation de charges forcées induite par le champ IR (voir figure 3.19).

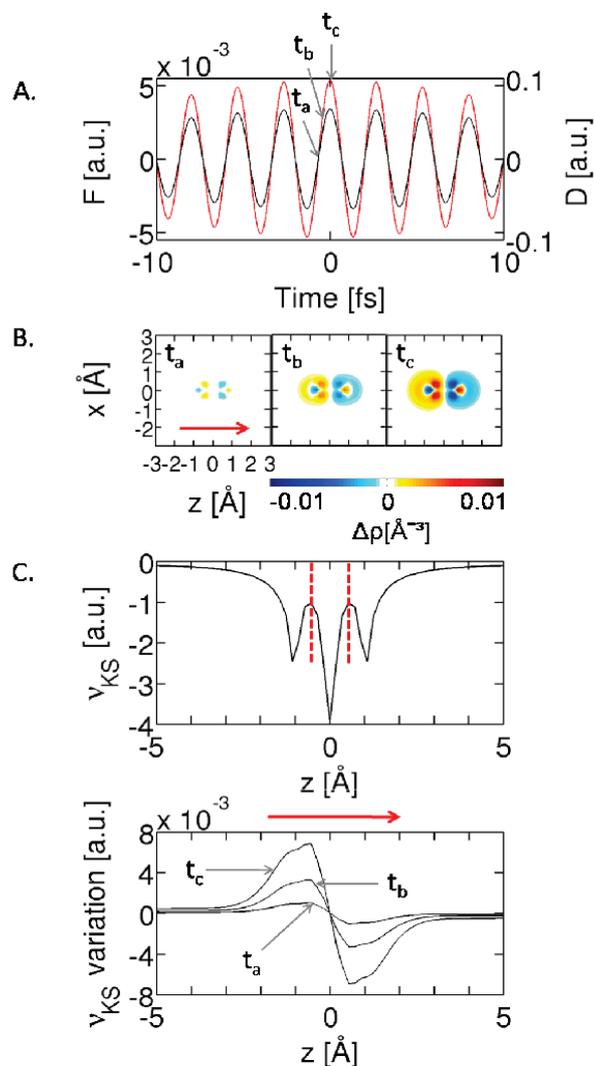


Figure 3.19<sup>60</sup>

A : laser utilisé et dipôle induit sur la molécule N<sub>2</sub>.

B : Différence entre la densité électronique initiale et aux trois temps définis dans la partie A pour la molécule N<sub>2</sub>. La couleur rouge représente un surplus d'électron, la couleur bleue une baisse.

C : Potentiel de Kohn-Sham et variation de celui-ci pour les trois temps définis précédemment pour la molécule N<sub>2</sub>.

De la même manière, ceci peut être interprété comme la sonde par le champ XUV de la modification des liaisons chimiques induites par l'impulsion IR. Afin d'observer cela, l'utilisation de l'électron *localization function* (ELF)<sup>218 219 220 221 222</sup> est nécessaire. L'ELF est une fonction permettant de rendre compte des liaisons chimiques car elles apparaissent par l'intermédiaire de topologies spécifiques suivant leurs natures (simple liaison, double liaison ...). L'évolution de l'ELF de la molécule N<sub>2</sub> soumise à un champ IR est présentée en figure 3.20. La possibilité théorique d'étudier des systèmes alignés vis-à-vis de la polarisation laser nous a permis de mettre en évidence l'importance des effets d'alignement et ainsi la possibilité d'utiliser ce type d'expérience afin d'obtenir des informations en 3 dimensions sur les oscillations d'ionisation attosecondes. Cette observation a motivé plusieurs groupes expérimentaux à développer des expériences afin d'observer ces effets d'alignement sur de petits systèmes moléculaires. L'observation de cet effet d'alignement permet également de supposer la mesure d'un signal plus important dans le cas de molécules possédant plusieurs axes équivalents. Le parfait exemple de ce type de molécules étant la molécule C<sub>60</sub>. Des expériences sont également développées afin d'observer ce mécanisme sur des molécules de taille plus importante non alignées.

Cet effet a également été étudié par F. Remacle et al.<sup>223 224</sup> pour la molécule LiH. V. Averbukh et al.<sup>225</sup> ont également montré une variation de l'absorption d'une molécule, en fonction de son excitation, en utilisant la méthode algebraic diagrammatic construction-Stiltjes-Lanczos<sup>226</sup>. Le calcul de l'absorption transitoire d'une molécule a également été proposé par A. Rubio et al.<sup>227</sup> Le mécanisme observé apparaît donc comme universel et ouvre la voie au contrôle des espèces chimiques sur des temps courts. En effet, cette étude prouve que le contrôle de la position des charges, ou de manière équivalente, la modification des liaisons chimiques au sein de la molécule, permet de modifier son absorption. Le fait que ce mécanisme soit extrêmement sensible à l'orientation moléculaire offre une solution de contrôle de l'absorption moléculaire. Ceci ouvre la voie à l'attochimie, analogue de la femtochimie, dans laquelle le contrôle des électrons au sein des molécules (contrairement aux noyaux dans le cas de la femtochimie) permettra de contrôler des réactions chimiques.

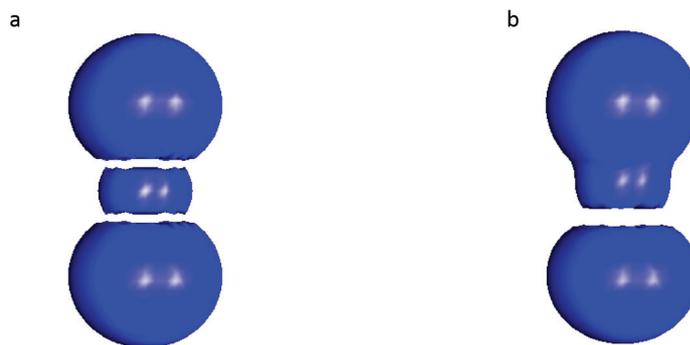


Figure 3.20 ELF de la molécule  $N_2$  dans son état fondamental (gauche) et soumise au maximum d'un champ IR de  $10^{12}$  w/cm<sup>2</sup>. Le disque central représente la double liaison, les deux sphères représentent les doublets non liant.

### 3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons démontré l'utilité de la TDDFT pour l'étude de la physique ultra-rapide et des champs forts. En effet, la connaissance des états excités d'une molécule est primordiale pour comprendre sa réaction vis-à-vis des impulsions laser. L'étude d'états de Rydberg est nécessaire pour la spectroscopie par HHG. La TDDFT permettant de calculer les observables expérimentales de manière ab-initio, ce qui est primordiale pour la compréhension des expériences. De plus, la TDDFT est une méthode de choix pour réaliser l'étude de systèmes de taille importante. Cependant, l'utilisation de la TDDFT nécessite un choix crucial, celui de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Nous avons montré qu'un mauvais choix de fonctionnelle pouvait mener à des interprétations incorrectes. Il est donc nécessaire de continuer à la fois le travail de test mais également le développement de nouvelles fonctionnelles adaptées au traitement de la physique attoseconde. Il s'agit de fonctionnelle capable de traiter correctement l'ionisation d'une molécule (du à l'utilisation de photon UVX) donc corrigé à longue distance. Le traitement des dynamiques nucléaires est également nécessaire, et par extension de la

fragmentation. Une dernière contrainte forte est le temps de calcul nécessaire à la simulation d'expériences, en particulier dans le cas d'expériences pompe-sonde. Le travaux que nous avons réalisés nous permettent de penser que des fonctionnelles GGA corrigées à longue distance tel LC-BLYP sont un bon point de départ pour la création et optimisation de nouvelles fonctionnelles.







# Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont mis en évidence une partie de la diversité des méthodes théoriques nécessaires à l'interprétation des expériences de la physique ultra-rapide UVX et attoseconde.

Le premier chapitre a montré l'importance des méthodes multi-électroniques dans le régime d'excitation UVX, et comment ces calculs pouvaient permettre de choisir des systèmes moléculaires adaptés à une étude expérimentale, en identifiant la molécule de benzène comme un candidat idéal pour l'étude des mécanismes de migration de charges corrélées. En effet nous avons montré qu'une dynamique de migration de charges corrélées de moins de 1 femtoseconde de période était présente pour cette molécule, et qu'elle survivait aux dynamiques nucléaires pendant plus de 10 fs. Cette dynamique apparaît comme une respiration à l'échelle attoseconde de la densité de charge moléculaire. Dans la suite de ce chapitre la présence de cette dynamique pour des molécules de HAPs ainsi que pour la phénylalanine a été observée. Ceci montre l'évolution, et la survie, d'une dynamique de migration de charges corrélées en fonction de la taille du système. Le cas de la phénylalanine présente également la possibilité d'identifier des migrations de charges corrélées caractéristiques d'une partie spécifique de la molécule, et ce malgré d'importants changements structuraux. Ceci offre des perspectives intéressantes quant à la possibilité de créer « bloc par bloc » des molécules adaptées à ce type de dynamique.

Le second chapitre a révélé la nécessité d'utiliser des méthodes permettant de traiter conjointement la dynamique électronique et nucléaire d'une molécule. L'utilisation conjointe de méthodes multi-électroniques, d'un hamiltonien de couplage vibronique et de l'algorithme MCTDH a permis d'identifier une relaxation non-adiabatique au sein de la molécule de naphthalène. Cette étude est importante pour l'identification des espèces chimiques responsables des BIDs. Elle a en particulier montré la nécessité de l'étude des

intersections coniques d'une molécule et que des règles simples basées sur la position en énergie des états n'était pas suffisante.

Enfin, le dernier chapitre a présenté un exemple des possibilités offertes par les méthodes de champ moyen comme la TDDFT pour les études de dynamique transitoire comme l'effet instantané d'une impulsion IR sur l'interaction entre une molécule et une impulsion UVX. Nous avons également présenté une étude des empreintes de Rydberg de molécules d'intérêt biologique. Nous avons observé que les nouvelles fonctionnelles développées pour ce type d'états permettaient d'obtenir un excellent accord entre théorie et expérience. Cette étude va également servir à optimiser un calcul de spectre de photoélectrons résolu en angle sur la molécule d'uracile. Les pics d'ionisation directe ATI ont pu être obtenus, nous développons actuellement notre modèle afin d'observer les contributions provenant des états de Rydberg.

Il apparaît, tout au cours de ces travaux, que la séparation temporelle entre dynamique électronique et nucléaire n'est pas réalisable pour les gammes de temps étudiées par la physique ultra-rapide expérimentale. Des dynamiques électroniques indépendantes des dynamiques nucléaires peuvent certes être créées, cependant le couplage entre ces dynamiques et les dynamiques nucléaires peut être extrêmement rapide, de l'ordre de la femtoseconde, et intervenir dans l'interprétation des mesures. Il est donc nécessaire de développer des méthodes permettant le traitement conjoint des dynamiques électroniques et nucléaires aux temps courts. Plusieurs méthodes de ce type sont actuellement développées : l'utilisation de l'algorithme MCTDH<sup>109</sup>, le traitement classique des dynamiques nucléaires<sup>228 229 230</sup>, le surface hopping<sup>231</sup>, les méthodes basées sur les calculs Monte Carlo<sup>232</sup> et de nouvelles approximations sont également proposées<sup>122</sup>.

Il est également nécessaire, pour les théories ab-initio, de permettre la simulation des observables expérimentales. Trois observables semblent particulièrement importantes : le taux total d'ionisation, le spectre de photoélectrons résolu en angle et le spectre d'absorption transitoire d'une molécule. Plusieurs approches ont été présentées

dans la littérature, dans le cas du taux d'ionisation et du spectre de photoélectrons les méthodes TDCI<sup>233 234 235</sup> et TDDFT<sup>210 236 237</sup> ont été proposées. La simulation du spectre d'absorption transitoire d'un système électronique est également réalisable par la TDDFT<sup>227</sup> et le Stiltjes imaging<sup>225</sup>, enfin des calculs exacts dans le cas de systèmes modèles sont également possibles<sup>238</sup>.

Les travaux réalisés au sein de notre équipe se poursuivent dans la direction présentée dans ce manuscrit. La recherche de manière théorique de systèmes complexes permettant la mise en évidence de dynamiques de migration de charges corrélées et de dynamique attoseconde en général est actuellement en cours. Les résultats obtenus dans le cas de la molécule de benzène ont motivé le développement d'expériences. De plus, la présence de cette dynamique pour des molécules telle que les HAPs et la phénylalanine est prometteuse quant à la possibilité d'observer ces dynamiques sur des systèmes complexes. Cela offre des possibilités de contrôle de la dynamique de migration de charge corrélées par le design des molécules. L'étude complète de la molécule de phénylalanine est actuellement effectuée au sein de l'équipe. En particulier la possibilité d'observer une dynamique allant du cycle de benzène à la partie amine est étudiée. Une des volontés de l'équipe est également de réaliser de manière conjointe, entre théories et expériences, des développements permettant de réaliser des expériences de physique moléculaire attoseconde en imagerie de photoélectrons. En particulier, l'étude des dynamiques transitoires d'une molécule soumise à un champ infrarouge en imagerie est développée. Les résultats obtenus dans ce cadre dans le chapitre 3 ont également motivé le développement d'expériences permettant d'observer ce type de dynamique en fonction de l'orientation de la molécule. Ceci grâce à l'observation théorique d'un fort effet d'alignement. Ces études sont actuellement menées sur des systèmes plus complexes ayant des symétries spatiales particulières comme la molécule de C<sub>60</sub>. Le développement récent d'une ligne de lumière UVX femtoseconde et attoseconde au sein de notre équipe va permettre d'étendre les études des dynamiques induites par une impulsion UVX sur des molécules. Des résultats récents obtenus par notre équipe sur l'étude du temps de photoémission de la molécule C<sub>60</sub><sup>75</sup> sont particulièrement prometteurs, et le

développement de simulations théoriques et d'expériences résolues en temps grâce à notre nouvelle source de lumière sur ce type de systèmes est actuellement en cours.



# Bibliographie

- <sup>1</sup> A. H. Zewail, *Femtochemistry*, Vol. I and II (World Scientific, Singapore, **1994**).
- <sup>2</sup> Richard N. Zare Laser Control of Chemical Reactions, *Science* **1998**, *279*, 1875.
- <sup>3</sup> F. Krausz, M. Y. Ivanov Attosecond Physics *Review of Modern Physics*, **2009**, *81*.
- <sup>4</sup> Cavalieri A L et al Attosecond spectroscopy in condensed matter *Nature* **2007**, *449* 1029–32
- <sup>5</sup> P.M. Paul, E.S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Audebert, P. Balcou, H.G. Muller, and P. Agostini. "Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation". *Science*, **2001**, *292*, 1689–1692.
- <sup>6</sup> M. Hentschel et al. Attosecond metrology. *Nature* **2001**, *414*, 509–513.
- <sup>7</sup> M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray, C. Manus, Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *21* L31.
- <sup>8</sup> P. B. Corkum Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionisation. *Phys Rev. Lett.* **1993**, *71*, 13.
- <sup>9</sup> R. Santra, A. Gordon Three-Step Model for High-Harmonic Generation in Many-Electron Systems *Phys Rev. Lett.* **2006**, *96*, 073906.
- <sup>10</sup> M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, P. B. Corkum Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys Rev. A*, **1994**, *49*, 3.
- <sup>11</sup> M. Lewenstein, p. Salières, A. L'Huillier Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. A*, **1995**, *52*, 6.
- <sup>12</sup> G. Sansone et al. *Science* **2006**, *314*, 443-446.
- <sup>13</sup> K. Zhao, Q. Zhang, M. Chini, Y. Wu, X. Wang, Z. Chang Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch. *Optics Letters*, **2012**, *37*, 18, 3891-3893.
- <sup>14</sup> P. Balcou, C. Cornaggia, A. S. L. Gomes, L. A. Lompré, A. L'Huillier Optimizing high-order harmonic generation in strong fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1992**, *25* 4467-4485 (1992).
- <sup>15</sup> S. Haessler, B. Fabre, J. Higuette, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salières, R. Taïeb, Y. Mairesse, Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen. *Phys. Rev. A*, **2009**, *80*, 011404(R).
- <sup>16</sup> J. Caillat, A. Maquet, S. Haessler, B. Fabre, T. Ruchon, P. Salières, Y. Mairesse, R. Taïeb, Attosecond resolved electron release in two-color near-threshold photoionization of N<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 093002.

- <sup>17</sup> Schultze M et al Delay in photoemission *Science* **2010**, 328 1658–62
- <sup>18</sup> E. P. Wigner Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift. *Phys Rev.*, **1955**, 98, 1.
- <sup>19</sup> A. Maquet, J. Caillat, R. Taïeb Attosecond delays in photoionization: time and quantum mechanics. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2014** 47 204004 .
- <sup>20</sup> Cederbaum, L. S.; Zobeley, J. Ultrafast Charge Migration by Electron Correlation. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 205-210.
- <sup>21</sup> Kuleff, A. I.; Cederbaum, L. S. Ultrafast Correlation-Driven Electron Dynamics. *J. Phys. B*, **2014**, 47, 1240021-12400212.
- <sup>22</sup> L.S. Cederbaum, J. Zobeley, F. Tarantelli Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 4778.
- <sup>23</sup> A.I. Kuleff, L.S. Cederbaum Tracing Ultrafast Interatomic Electronic Decay Processes in Real Time and Space. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 083201.
- <sup>24</sup> K. Gokhberg, P. Kolorenč, A.I. Kuleff, L.S. Cederbaum Site- and energy-selective slow-electron production through intermolecular Coulombic decay *Nature* **2014**, 505, 661.
- <sup>25</sup> T. Jahnke *Interatomic and intermolecular Coulombic decay: the coming of age story J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **48**, 082001 (2015).
- <sup>26</sup> V. Averbuckh, Ph. V. Demekhin, P. Kolorenc, S. Scheit, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, S. Kopelke, N. Sisourat, L. S. Cederbaum, Interatomic electronic decay processes in singly and multiply ionized clusters. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2011**, 183, 36-47.
- <sup>27</sup> G. Sansone et al. Electron Localization Following Attosecond Molecular Photoionization *Nature*, **2010**, 465, 763-767.
- <sup>28</sup> F. Lépine, M. Y. Ivanov, M. J. J. Vrakking Attosecond Molecular Dynamics : Fact or Fiction? *Nature Photonics*, **2014**, 8,195-204.
- <sup>29</sup> V. Averbukh High-Order Harmonic Generation by Excited Helium: the Atomic Polarization Effect. *Phys. Rev. A*, **2004**, 69, 043406.
- <sup>30</sup> O. Smirnova et al. High Harmonic Interferometry of Multi-Electron Dynamics in Molecules. *Nature* **2009**, 460, 972-977.
- <sup>31</sup> Keldysh L V 1964 Zh. Eksp. Teor. Fiz. 47 1945  
Keldysh L V 1965 Sov. Phys. –JETP 20 1307 (Engl. transl.)
- <sup>32</sup> Faisal F. H. M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1973**, 6 L89.

- <sup>33</sup> Reiss H .R. *Phys. Rev. A* **1980**, 22 1786.
- <sup>34</sup> P. H. Bucksbaum, M. Bashkansky, D. W. Schumacher Above-Threshold Ionisation in Helium. *Phys. Rev. A*, **1988**, 37, 9.
- <sup>35</sup> H. R. Reiss Theoretical Methods in Quantum Optics: S-Matrix and Keldysh Techniques for Strong-Field Processes. *Prog. Quant. Electr.* **1992**, 16, 1-71.
- <sup>36</sup> S. V. Poprurhenko Keldysh Theory of Strong Field Ionization: History, Applications, Difficulties and Perspectives. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2014**, 47, 204001.
- <sup>37</sup> Perelomov A M, Popov V S and Terent'ev M V **1966** Zh. Eksp. Teor. Fiz. 50 1393  
Perelomov A M, Popov V S and Terent'ev M V **1966** Sov. Phys. JETP 23 924
- <sup>38</sup> Perelomov A M, Popov V S and Terent'ev M V **1966** Zh. Eksp. Teor. Fiz. 51 309  
Perelomov A M, Popov V S and Terent'ev M V **1967** Sov. Phys. JETP 24 207
- <sup>39</sup> Perelomov A M and Popov V S **1967** Zh. Eksp. Teor. Fiz. 52 514  
Perelomov A M and Popov V S 1967 Sov. Phys. JETP 25 336
- <sup>40</sup> Bandrauk A **1994** Molecules in Laser Fields (New York: Dekker)
- <sup>41</sup> P. G. Burke, J. Tennyson R-Matrix Theory of Electron Molecule Scattering. *Molecular Physics*, **2005**, 103, 18, 2537–2548.
- <sup>42</sup> L. Torline, O. Smirnova Time-Dependent Analytical R-Matrix Approach for Strong-Field Dynamics. I. One-Electron Systems. *Phys. Rev. A*, **2012**, 86, 043408.
- <sup>43</sup> L. Torline, M. Y. Ivanov, Z. B. Walters, O. Smirnova Time-Dependent Analytical R-Matrix Approach for Strong-Field Dynamics. II. Many-Electron Systems. *Phys. Rev. A*, **2012**, 86, 043409.
- <sup>44</sup> Z. B. Walters, O. Smirnova Attosecond correlation dynamics during electron tunnelling from molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2010**, 43, 161002.
- <sup>45</sup> L. Torlina, J. Kaushal, O. Smirnova Time-resolving electron-core dynamics during strong-field ionization in circularly polarized fields . *Phys. Rev. A*, **2013**, 88, 053403.
- <sup>46</sup> C. Leforestier et al. A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation. *Journal of Computational Physics*, **1991**, 94, 59-80.
- <sup>47</sup> M. Awasthi, Y. V. Vanne, A. Saenz Single-active-electron approximation for describing molecules in ultrashort laser pulses and its application to molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, **2008**, 77, 063403.
- <sup>48</sup> E. Fomouo, G. L. Kamta, G. Edah, B. Piraux Theory of multiphoton single and double ionization of two-electron atomic systems driven by short-wavelength electric fields: An ab initio treatment. *Phys. Rev. A*, **2006**, 74, 063409.

- <sup>49</sup> N. Rohringer, A. Gordon, R. Santra Configuration-interaction-based time-dependent orbital approach for ab initio treatment of electronic dynamics in a strong optical laser field *Phys. Rev. A*, **2006**, *74*, 043420.
- <sup>50</sup> X. Chu, G. C. Groenenboom Time-dependent density-functional-theory calculation of high-order-harmonic generation of H<sub>2</sub>. *Phys. Rev. A*, **2012**, *85*, 053402.
- <sup>51</sup> H. R. Reiss Mixed quantum and classical processes in strong fields. *Phys. Rev. A*, **2007**, *75*, 013413.
- <sup>52</sup> I. J. Sola et al. Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating. *Nature Physics*, **2006**, *2*, 319-322.
- <sup>53</sup> H. Li et al. Coherent Electronic Wave Packet Motion in C<sub>60</sub> Controlled by the Waveform and Polarization of Few-Cycle Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 123004.
- <sup>54</sup> A. N. Pfeiffer, C. Cirelli, M. Smolarski, D. Dimitrovski, M. Abu-samba, L. B. Madsen, U. Keller Attoclock reveals natural coordinates of the laser-induced tunnelling current flow in atoms. *Nature Physics*, **2012**, *8*, 76-80.
- <sup>55</sup> P. A. Carpeggiani, P. Tzallas, A. Palacios, D. Gray, F. Martin, D. Charalambidis Tracing molecular dynamics at the femto-/atto-second boundary through extreme-ultraviolet pump-probe spectroscopy. <http://arXiv.org/abs/1304.6914> (2013).
- <sup>56</sup> Zhou, X., Ranitovic, P., Hogle, C. W., Eland, J. H. D., Kepteyn, H. C. & Murnane, M. M. Probing and controlling non-Born-Oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions. *Nat. Phys.*, **2012**, *8*, 232-237.
- <sup>57</sup> Z. Li, M. E.-A. Madjet, O. Vendrell, R. Santra Correlated Dynamics of the Motion of Proton-Hole Wave Packets in a Photoionized Water Cluster. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 038302.
- <sup>58</sup> Calegari, F., Ayuso, D.; Trabattoni, A.; Belshaw, L.; De Camillis, S.; Anumula, S.; Frassetto, F.; Poletto, L.; Palacios, A.; Decleva, P.; et al. Ultrafast Electron Dynamics in phenylalanine Initiated by Attosecond Pulses. *Science*, **2014**, *346*, 336-339.
- <sup>59</sup> W. Siu et al. Attosecond control of dissociative ionization of O<sub>2</sub> molecules. *Phys. Rev. A*, **2011**, *84*, 063412.
- <sup>60</sup> C. Neidel, J. Klei, C.-H. Yang, A. Rouzée, M. J. J. Vrakking, K. Klünder, et al. Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 033001.
- <sup>61</sup> H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59.

- <sup>62</sup> H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, The Multi-Configurational Time-Dependent Hartree Approach. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73.
- <sup>63</sup> X. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, M. J. Frisch Ab initio Ehrenfest dynamics. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 084106.
- <sup>64</sup> U. Saalman, R. Schmidt Non-adiabatic quantum molecular dynamics: basic formalism and case study. *Z. Phys. D*, **1996**, *38*, 153–163.
- <sup>65</sup> J. Schirmer Beyond the Random-Phase Approximation: A New Approximation Scheme for the Polarization Propagator. *Phys. Rev. A*, **1982**, *26*, 5.
- <sup>66</sup> T. Kuś, B. Mignolet, R. D. Levine, F. Remacle Pump and probe of ultrafast charge reorganization in small peptides: A computational study through sudden ionizations *Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, *117*, 10513-10525.
- <sup>67</sup> J. Breidbach, L. S. Cederbaum Migration of holes: Formalism, mechanisms, and illustrative applications. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3983.
- <sup>68</sup> Bruno Concina, Franck Lépine, Christian Bordas Thermionic emission as a probe of low-energy electron attachment to fullerenes *Phys. Rev. A*, **2014**, *90*, 033415.
- <sup>69</sup> S. Cohen, M. M. Harb, A. Ollagnier, F. Robicheaux, M. J. J. Vrakking, T. Barillot, F. Lépine, C. Bordas Wave Function Microscopy of Quasibound Atomic States. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 183001.
- <sup>70</sup> A. S. Stodolna, A. Rouzee, F. Lépine, S. Cohen, F. Robicheaux, A. Gijbetsen, J. H. Jungmann, C. Bordas, M. J. J. Vrakking Hydrogen Atoms under Magnification: Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 213001.
- <sup>71</sup> Baptiste Schindler, Janhavi Joshi, Abdul-Rahman Allouche, Daniel Simon, Stephane Chambert, Vincent Brites, Marie-Pierre Gaigeot, Isabelle Compagnon Distinguishing isobaric phosphated and sulfated carbohydrates by coupling of mass spectrometry with gas phase vibrational spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014** *16*, 22131.
- <sup>72</sup> E. Papalazarou, C. Cauchy, T. Barillot, B. Belina, J. Maurelli, M. Barbaire, C. Clavier, F. Bertorelle, R. Antoine, I. Compagnon, A.-R. Allouche, C. Bordas, Ph. Dugourd, F. Lépine Combined with a velocity map imaging for studying large gas phase molecular ions *Analyst*, **2012**, *137*, 3496-3501.
- <sup>73</sup> C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D.L. Huestis. "Photoelectron imaging spectrometry : Principle and inversion method". *Review of scientific instruments*, **1996**, *67*, 2257–2268.
- <sup>74</sup> M. M. Harb, S. Cohen, E. Papalazarou, F. Lépine, and C. Bordas. "Transfer-matrix-based method for an analytical description of velocity-map-imaging spectrometers". *Review of Scientific Instruments*, **2010**, *81*, 125111.

- <sup>75</sup> T. Barillot et al. Angular asymmetry and attosecond time delay from the giant plasmon resonance in C60 photoionization. *PHYS. REV. A*, **2015**, *91*, 033413.
- <sup>76</sup> P. Wopperer, C. Z. Gao, T. Barillot, C. Cauchy, A. Marciniak, V. Despré, V. Loriot, G. Celep, C. Bordas, F. Lépine, P. M. Dinh, E. Suraud, and P.-G. Reinhard, Progress towards a realistic theoretical description of C60 photoelectron-momentum imaging experiments using time-dependent density-functional theory, *Phys. Rev. A*, **2015**, *91*, 042514.
- <sup>77</sup> A. Szabo, N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* Dover.
- <sup>78</sup> G. Stefanucci, R. van Leeuwen *Nonequilibrium Many-Body Theory of Quantum Systems A Modern Introduction*, Cambridge.
- <sup>79</sup> R. D. Mattuck *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*, Dover.
- <sup>80</sup> J. Schirmer, Beyond the random-phase approximation : A new approximation scheme for the polarization propagator, *Phys. Rev A*, **1982**, *26*, 2395-2416.
- <sup>81</sup> J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter, New Approach to the one-Particle Green's Function for Finite Fermi Systems, *Phys. Rev. A*, **1983**, *28*.
- <sup>82</sup> Schirmer, J.; Trofimov, A. B.; Stelter, G. A non-Dyson Third-Order Approximation Scheme for the Electron Propagator. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4734-4744.
- <sup>83</sup> F. Mertins, J. Schirmer, Algebraic Propagator Approaches and Intermediate-State Representations. I. The Biorthogonal and Unitary Coupled-Cluster Methods, *Phys. Rev. A*, **1996**, *53*.
- <sup>84</sup> F. Mertins, J. Schirmer, A. Tarantelli, Algebraic Propagator Approaches and Intermediate-State Representations. II. The Equation-of-Motion Methods for N, N+-1, and N+-2 Electrons, *Phys. Rev. A*, **1996**, *53*.
- <sup>85</sup> J. Schirmer, A. B. Trofimov, Intermediate State Representation Approach to Physical Properties of Electronically Excited Molecules, *J. Chem. Phys.* **2004**, *12*, 11449.
- <sup>86</sup> Y. Velkov, T. Miteva, N. Sisourat, J. Shirmer, Intermediate State Representation Approach to Physical Properties of Dicationic States, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 154113.
- <sup>87</sup> J. Schirmer, Closed-form Intermediate Representation of Many-Body Propagators and Resolvent Matrices, *Phys. Rev. A*, **1991**, *43*, 4647.
- <sup>88</sup> J. Schirmer, F. Mertins, Size Consistency of an Algebraic Propagator Approach, *International Journal of Quantum Chemistry*, **1996**, *58*, 329-339.
- <sup>89</sup> Hennig, H.; Breidbach, J.; Cederbaum, L. S. Electron Correlation as the Driving Force for Charge Transfer: Charge Migration Following Ionization in N-methyl Acetamide. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 409-414.

- <sup>90</sup> Kuleff, A. I.; Lünemann, S.; Cederbaum, L. S. Electron-Correlation-Driven Charge Migration in Oligopeptides. *Chem. Phys.* **2013**, *414*, 100-105.
- <sup>91</sup> Kuleff, A. I.; Cederbaum, L. S. Radiation Generated by the Ultrafast Migration of a Positive Charge Following the Ionization of a Molecular System. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 053001(1-4).
- <sup>92</sup> Cooper, B.; Averbukh, V. Single-Photon Laser-Enabled Auger Spectroscopy for Measuring Attosecond Electron-Hole Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 083004(1-4).
- <sup>93</sup> Kuleff, A. I.; Breidbach, J.; Cederbaum, L. S. Multielectron Wave-Packet Propagation: General Theory and Application. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044111(1-10).
- <sup>94</sup> J. Taylor, H. Guo, J. Wang, Ab initio Modeling of Quantum Transport Properties of Molecular Electronic Devices, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 245407.
- <sup>95</sup> Tielens, A.G.G.M. The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85*, 1021.
- <sup>96</sup> Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- <sup>97</sup> Dunnin Jr., T. H. Gaussian Basis Sets for use in Correlated Molecular Calculations. I. the Atoms Boron Through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- <sup>98</sup> Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT; **2013**.
- <sup>99</sup> Tamagawa, K.; Ijima, T.; Kimura, M. Molecular Structure of Benzene. *J. Mol. Struct.* **1976**, *30*, 243-253.
- <sup>100</sup> H.-G. Weikert, L. S. Cederbaum On the Satellite Structure Accompanying the Ionization of Benzene, *Chem. Phys. Letters*, **1995**, *237*, 1-6.
- <sup>101</sup> Cederbaum, L. S.; Domcke, W.; Schirmer, J.; von Niessen, W. Correlation Effects in the Ionization of Molecules: Breakdown of the Molecular Orbital Picture. *Adv. Chem. Phys.* **1986**, *65*, 115-159.
- <sup>102</sup> J. Breidbach, L. S. Cederbaum, Universal Response to the Removal of an Electron, *Phys Rev. Lett.* **2005**, *94*, 033901.
- <sup>103</sup> Despré, V., Marciniak, A., Lorient, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., Kuleff, A. I. Attosecond hole migration in benzene molecules surviving nuclear motion. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6* (3), 426-431.
- <sup>104</sup> A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, Charge migration in different conformer of glycine: The role of nuclear geometry, *Chem. Phys.* **2007**, *338*, 320-328.

- <sup>105</sup> Pulay, P.; Fogarasi, G.; Boggs, J. E. Force Field, Dipole Moment Derivatives, and Vibronic Constants of Benzene from a Combination of Experimental and Abinitio Quantum Chemical Information. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3999-4014.
- <sup>106</sup> Mendive-Tapia, D.; Vacher, M.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. Coupled Electron-Nuclear Dynamics: Charge Migration and Charge Transfer Initiated near Conical Intersection. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 0441101-04411012.
- <sup>107</sup> Vacher, M.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. Communication: Oscillating Charge Migration Between Lone Pairs Persists Without Significant Interaction with Nuclear Motion in the Glycine and Gly-Gly-NH-CH<sub>3</sub> Radical Cations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 2011021-2011025.
- <sup>108</sup> Worth, G. A.; Cederbaum, L. S. Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Canonical Intersection. *Annu. Rev. Phys.* **2004**, *55*, 127-158.
- <sup>109</sup> Beck, M. H.; Jäckle, A.; Worth, G. A.; Meyer, H.-D. The Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Method: a Highly Efficient Algorithm for Propagating Wavepackets. *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 1-105.
- <sup>110</sup> <http://www.pci.uni-heidelberg.de/cms/mctdh.html>
- <sup>111</sup> Döscher, M.; Köppel, H.; Szalay, P. G. Multistate Vibronic Interactions in the Benzene Radical Cation. I. Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2645-2656.
- <sup>112</sup> Köppel, H.; Döscher, M.; Bâldea, I.; Meyer, H.-D.; Szalay, P. G. Multistate Vibronic Interactions in the Benzene Radical Cation. II. Quantum Dynamical Simulations. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2657-2671.
- <sup>113</sup> A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, Radiation Generated by Ultrafast Migration of a Positive Charge Following the Ionization of a Molecular System, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 053001.
- <sup>114</sup> Gridelet, E.; Lorquet, A. J.; Loch, R.; Lorquet, J. C.; Leyh, B.; Hydrogen Atom Loss From Benzene Cation. Why is the Kinetic Energy Release so Large. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110* (27), 8519–8527.
- <sup>115</sup> Talebpour, A.; Bandrauk, a. D.; Chin, S. L. Fragmentation of Benzene in an Intense Ti: Sapphire Laser Pulse. *Laser Physics*, **2000**, *10*, 210-215.
- <sup>116</sup> Alnaser, A. S.; Kübel, M.; Siemering, R.; Bergues, B.; Kling, N. G.; Betsch, K. J.; Deng, Y.; Schmidt, J.; Alahmed, Z. A., Azzeer, A. M.; et al. Subfemtosecond Steering of Hydrocarbon Deprotonation Through Superposition of Vibrational Modes. *Nature Communications*, **2013**, *5*, 3800(1-6).
- <sup>117</sup> M. S. Deleuze, A. B. Trofimov, L. S. Cederbaum, Valence one-electron and shake-up Ionization Bands of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. I. Benzene, Naphthalene, Anthracene, Naphthacene, and Pentacene, *J. Chem. Phys.* **2001**; *115*, 5859.

- <sup>118</sup> M. S. Deleuze, Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. II. Azulene, phenanthrene, pyrene, chrysene, triphenylene, and perylene, *J. Phys. Chem.* **2002**, *116*, 7012.
- <sup>119</sup> M. S. Deleuze Valence One-Electron and Shake-Up Ionization Bands of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. III. Coronene, 1,2,6,7-Dibenzopyrene, 1,12-Benzoperylene, Anthanthrene, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108* (42), 9244-9259.
- <sup>120</sup> <http://astrochemistry.ca.astro.it/database/>
- <sup>121</sup> S. Lünemann, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum Charge Migration Following Ionization in systems with chromophore-donor and amine-acceptor Sites, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104305.
- <sup>122</sup> L. S. Cederbaum Born-Oppenheimer approximation and beyond for time-dependent electronic processes, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124101.
- <sup>123</sup> G. von Helden, I. Compagnon, M. N. Blom, M. Frankowski, U. Erlekam, J. Oomens, B. Brauer, R. B. Gerber, G. Meijer Mid-IR spectra of different conformer of phenylalanine in the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 1248-1256.
- <sup>124</sup> L. C. Snoek, E. G. Robertson, R. T. Kroemer, J. P. Simons, Conformational landscapes in amino acids: infrared and ultraviolet ion-dip spectroscopy of phenylalanine in the gas phase. *Chemical Physics Letters*, **2000**, *321*, 49-56.
- <sup>125</sup> Y. Lee, J. Jung, B. Kim, P. Butz, L. C. Snoek, R. T. Kroemer, J. P. Simons, Alanyl side chain folding in phenylalanine: Conformational assignments through ultraviolet rotational band contour analysis. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 69-73.
- <sup>126</sup> K. T. Lee, J. Sung, K. J. Lee, Y. D. Park, S. K. Kim, Conformation-Dependent Ionization Energies of l-phenylalanine. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, No. 21
- <sup>127</sup> K. T. Lee, J. Sung, K. J. Lee, S. K. Kim, Y. D. Park, Conformation-dependant ionisation of L-phenylalanine: structures and energetics of cationic conformer. *Chemical Physics Letters*, **2003**, *368*, 262-268.
- <sup>128</sup> For his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy, *The Nobel Prize in Chemistry 1999, Fondation Nobel, 2010*.
- <sup>129</sup> Gagnon, E. *et al.* Soft X-ray-driven femtosecond molecular dynamic. *Science*, **2007**, *317*, 1374.
- <sup>130</sup> Timmers, H., Shivaram, N. & Sandhu, A. Ultrafast dynamics of neutral superexcited oxygen: a direct measurement of the competition between autoionization and predissociation. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 173001.

- <sup>131</sup> Zhou, X., Ranitovic, P., Hogle, C. W., Eland, J. H. D., Kepteyn, H. C. & Murnane, M. M. Probing and controlling non-Born-Oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions. *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 232-237.
- <sup>132</sup> Persson, P., Lunell, S., Szoke, A., Ziaja, B. & Hajdu, J. Shake-up and shake-off excitations with associated electron losses in X-ray studies of proteins. *Protein Sci.* **2001**, *10*, 2480–2484
- <sup>133</sup> A. Marciniak et al. Caféine.
- <sup>134</sup> Tielens, A.G.G.M. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2008**, *46*, 289-337.
- <sup>135</sup> The Diffuse Interstellar Bands, edited by A. G. G. M. Tielens and T. P. Snow (Kluwer Academic Dordrecht, **1995**).
- <sup>136</sup> T. Barillot, Propriétés statiques et dynamiques électroniques ultrarapides dans les molécules carbonées, du régime linéaire au non-linéaire, Thèse de Doctorat, **2013**.
- <sup>137</sup> A. Marciniak, V. Despré, T. Barillot, A. Rouzéz, M. C. E. Galbraith, J. Klei, C.-H. Yang, C. T. L. Smeenk, V. Loriot, S. Nagaprasad Reddy, A. G. G. M. Tielens, S. Mahapatra, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, F. Lépine, XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nature Communications* **2015**.
- <sup>138</sup> R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. "Atomic transient recorder". *Nature*, **2004**, *427*, 817.
- <sup>139</sup> E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. "Direct Measurement of Light Waves". *Science*, **2004**, *305*, 1267– 1269.
- <sup>140</sup> Y. Mairesse. "Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes". PhD thesis, **2005**.
- <sup>141</sup> G Malloci, G Cappellini, G Mulas, and a Mattoni. "Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons : a systematic (time- dependent) density functional theory study". *Chemical Physics*, **2011**, *384*, 26.
- <sup>142</sup> H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59.
- <sup>143</sup> H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73.
- <sup>144</sup> [http://astrochemistry.ca.astro.it/database/naphthalene/naphthalene\\_gen.html](http://astrochemistry.ca.astro.it/database/naphthalene/naphthalene_gen.html)
- <sup>145</sup> H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59.

- <sup>146</sup> <http://www.pci.uni-heidelberg.de/cms/mctdh.html#content>
- <sup>147</sup> M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H. –D. Meyer, *Phys. Rep.* **2000**, 324, 1.
- <sup>148</sup> N. Balakrishnan, C. Kalyanaraman, N. Sathyamurthy: *Phys. Rep.* **1997**, 280 79.
- <sup>149</sup> R. Kosloff; Quantum Molecular Dynamics on Grids *in* R. E. Wyatt, J. Z. H. Zhang; Dynamics of Molecules and Chemical Reactions, p. 185.
- <sup>150</sup> D. S. Ruiz, A. Cembran, M. Garavelli, M. Olivucci, W. Fub, Structure of the Conical Intersections Driving the cis-trans Photoisomerization of Conjugated Molecules. *Photochemistry and Photobiology*, **2002**, 76(6), 622-633.
- <sup>151</sup> S. Ghanta, V. Sivaranjana Reddy, S. Mahapatra, Theoretical study of electronically excited radical cation of naphthalene and anthracene as archetypal models for astrophysical observation. I. Static aspect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14523-14530.
- <sup>152</sup> S. Ghanta, V. Sivaranjana Reddy, S. Mahapatra, Theoretical study of electronically excited radical cation of naphthalene and anthracene as archetypal models for astrophysical observation. II. Dynamical consequences. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14531-14541.
- <sup>153</sup> Reddy, V.S., Ghanta, S. & Mahapatra, S. First principles quantum dynamical investigation provides evidence for the role of polycyclic aromatic hydrocarbon radical cations in interstellar physics. *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, 104, 111102.
- <sup>154</sup> L. Belshaw, F. Calegari, M. J. Duffy, A. Trabatttoni, L. Poletto, M. Nisoli, J. B. Greenwood, Observation of Ultrafast Charge Migration in an Amino Acid, *J. Phys. Lett.* **2012**, 3(24), 3751-3754.
- <sup>155</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- <sup>156</sup> P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376.
- <sup>157</sup> F. Bloch, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1929**, 57, 545.
- <sup>158</sup> D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- <sup>159</sup> G. Ortiz, P. Ballone, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 1391.
- <sup>160</sup> J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jakson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 6671.
- <sup>161</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 2155.
- <sup>162</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9173.

- <sup>163</sup> S. Kurth et S. Pittalis *NIC Series*, **2006**, 31, 299-334.
- <sup>164</sup> J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- <sup>165</sup> A.D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372–1377.
- <sup>166</sup> D. Vieira et K. Capelle arXiv:0807.2816v1 (**2008**)
- <sup>167</sup> J. Messud, P. M. Dinh, P-G. Reinhard, E. Suraud Improved Slater approximation to SIC-OEP *Chemical Physics Letters*, **2008**, 461 (4-6), 316-320.
- <sup>168</sup> O. A. Vydrov, G. E. Scuseria Ionization potentials and electron affinities in the Perdew-Zunger self-interaction corrected density functional theory, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 184107.
- <sup>169</sup> T. Körzdörfer, S. Kümmel, M. Mundt Self-interaction correction and the optimized effective potential, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 014110.
- <sup>170</sup> J. P. Perdew, A. Zunger Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 10.
- <sup>171</sup> E. Runge et E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997.
- <sup>172</sup> M. A. L. Marques et E. K. U. Gross, *Annual Review of Phy. Chem.* **2004**, 1056-8700/97/0610-00.
- <sup>173</sup> M. A. L. Marques et al. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer (**2012**)
- <sup>174</sup> R. van Leeuwen *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 6.
- <sup>175</sup> J. Schirmer Reexamination of the Runge–Gross action–integral–functional *Phys. Rev. A*, **2012**, 86, 012514.
- <sup>176</sup> J. Schirmer Modifying the variational principle in the action–integral–functional derivation of time–dependent density–functional theory *Phys. Rev. A*, **2010**, 82, 052510.
- <sup>177</sup> J. Schirmer and A. Dreuw Critique of the foundations of time–dependent density–functional theory *Phys. Rev. A*, **2007**, 75, 022513.
- <sup>178</sup> N. T. Maitra, R. Van Leeuwen, K. Burke Comment on « Critique of the foundations of time–dependent density–functional theory » *Phys. Rev. A*, **2008**, 78, 056501.
- <sup>179</sup> J. Schirmer and A. Dreuw Reply to "Comment on 'Critique of the foundations of time–dependent density–functional theory'" *Phys. Rev. A* , **2008**, 78, 056502 1–4.

- <sup>180</sup> N. Maitra, K. Burke, C. Woodward, Memory in Time-Dependent Density Functional Theory *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, 2.
- <sup>181</sup> A. J. Krueger, N. T. Maitra Autoionizing Resonances in Time-Dependent Density Functional Theory *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 4655-4663.
- <sup>182</sup> N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave, K. Burke, Double excitations within time-dependent density functional theory linear response, *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, No. 13, 1 April 2004
- <sup>183</sup> P. Elliott, S. Goldson, C. Canahui, N. T. Maitra Perspectives on double-excitations in TDDFT *Chemical Physics*, **2011**, *391*, 1, 110–119.
- <sup>184</sup> A. Castro et al., *Phys. Stat. Sol. B*, **2006**, *243*, 2465-2488.
- <sup>185</sup> M. A. L. Marques et al., *Comput. Phys. Commun.* **2003**, *151*, 60-78.
- <sup>186</sup> X Andrade, D Strubbe, U De Giovannini, AH Larsen, MJT Oliveira, et al. Real-space grids and the Octopus code as tools for the development of new simulation approaches for electronic systems *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**.
- <sup>187</sup> A Castro, MAL Marques, A Rubio Propagators for the time-dependent Kohn-Sham equation, *The Journal of chemical physics*, **2004**, *121* (8), 3425-3433.
- <sup>188</sup> N. Troullier and J. L. Martins *Phys. Rev. B*, **1993**, *43*.
- <sup>189</sup> J. L. Gosselin et P. M. Weber *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*(22), 4899-4904.
- <sup>190</sup> A. Marciniak et al. travail en préparation.
- <sup>191</sup> M. J. G. Peach, p. Benfield, T. Helgaker, D. J. Tozer Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.
- <sup>192</sup> A. R. Allouche Gabedit a graphical user interface for computational chemistry softwares *Journal of Computational Chemistry*, **2011**, *32* (1), 174-182.
- <sup>193</sup> J. D. Chai, M. Head-Gordon *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- <sup>194</sup> T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 1-3, 51-57.
- <sup>195</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524.
- <sup>196</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
- <sup>197</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- <sup>198</sup> B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.

- <sup>199</sup> Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425-8433.
- <sup>200</sup> Chiba, M.; Tsuneda, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144106-144111.
- <sup>201</sup> Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540-3544.
- <sup>202</sup> R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- <sup>203</sup> T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- <sup>204</sup> D. Roca-Sanjuan, M. Rubio, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, Ab initio determination of the ionization potentials of DNA and RNA nucleobases. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084302.
- <sup>205</sup> M. A. L. Marques, M. J. T. Oliveira, T. Burnus Libxc: a library of exchange and correlation functionals for density functional theory *Computer Physics Communications*, **2012**, *183* (10), 2272-2281.
- <sup>206</sup> BARNES L., ABDUL-AL S., ALLOUCHE A. R. *Journal of Physical Chemistry A*, **2014**, *118*, 11033-11046.
- <sup>207</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- <sup>208</sup> P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- <sup>209</sup> C. I. Blaga, J. Xu, A. D. Dichiara, E. Sistrunk, K. Zhang, P. Agostini, T. A. Miller, L. F. DiMauro, C. D. Lin, Imaging ultrafast molecular dynamics with laser-induced electron diffraction. *Nature*, **2012**, *194*, 483.
- <sup>210</sup> U. De Giovannini, D. Varsano, M. A. L. Marques, H. Appel, E. K. U. Gross, A. Rubio *Ab initio* angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy with time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. A*, **2012**, *85*, 062515.
- <sup>211</sup> I. Ciofini, C. Adamo, H. Chermette, Self-interaction error in density functional theory: a mean-field correction for molecules and large systems, *Chemical Physics*, **2005**, *309*, 1, 67–76.
- <sup>212</sup> A. Pohl, P.-G. Reinhard, and E. Suraud Towards Single-Particle Spectroscopy of Small Metal Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5090.
- <sup>213</sup> J. L. Gosselin et P. M. Weber *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*(22), 4899-4904.
- <sup>214</sup> M. P. Minitti, J. D. Cardoza et P. M. Weber *J. Phys. Chem A*, **2006**, *110*(34), 102012-102018.

- <sup>215</sup> W. Cheng et al. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*(9), 1920-1925.
- <sup>216</sup> J.L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691.
- <sup>217</sup> JB Krieger, Y Li, GJ Iafrate, *Phys. Lett. A*, **1990**, *146*, 256.
- <sup>218</sup> A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- <sup>219</sup> A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preub, H.G. Von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- <sup>220</sup> A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, Th. F. Faessler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1893.
- <sup>221</sup> A. Savin The electron localization function (ELF) and its relatives : interpretations and difficulties. *Journal of Molecular Structure*, **2005**, *727*, 127–131.
- <sup>222</sup> T. Burnus, M. A. L. Marques, and E. K. U. Gross, *PHYSICAL REVIEW A*, **2005**, *71*, 010501.
- <sup>223</sup> B. Mignolet, R. D. Levine, and F. Remacle Control of electronic dynamics visualized by angularly resolve photoelectron spectra: A dynamical simulation with an IR pump and XUV attosecond-pulse-train probe *Phys. Rev. A*, **2014**, *89*, 021403.
- <sup>224</sup> B. Mignolet, R. D. Levine, and F. Remacle Electronic Dynamics by Ultrafast Pump Photoelectron Detachment Probed by Ionization: A Dynamical Simulation of Negative–Neutral–Positive in LiH- *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118* (33), 6721–6729.
- <sup>225</sup> Ruberti M, Yun R, Gokhberg K, Kopelke S, Cederbaum LS, Tarantelli F, Averbukh V. Total photoionization cross-sections of excited electronic states by the algebraic diagrammatic construction-Stieltjes-Lanczos method , *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, **2014**, *140*, ISSN: 0021-9606 2014.
- <sup>226</sup> K. Gokhberg, V. Vysotskiy, L. S. Cederbaum, L. Storchi, F. Tarantelli, V. Averbukh Molecular photoionization cross sections by Stieltjes–Chebyshev moment theory applied to Lanczos pseudospectra *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 064104.
- <sup>227</sup> U De Giovannini, G Brunetto, A Castro, J Walkenhorst, A Rubio Simulating Pump-Probe Photoelectron and Absorption Spectroscopy on the Attosecond Timescale with Time-Dependent Density Functional Theory, *ChemPhysChem.* **2013**, *14* (7), 1363-1376.
- <sup>228</sup> M. Uhlmann, T. Kunert, R. Schmidt Non-adiabatic quantum molecular dynamics: ionization of many-electron systems *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, *39*, 2989–3008.
- <sup>229</sup> A. Castro, E. K. U. Gross Optimal control theory for quantum-classical systems: Ehrenfest molecular dynamics based on time-dependent density-functional theory. *J. Phys. A: Math. Theor.* **2014**, *47*, 025204.

- <sup>230</sup> M. Vacher, J. Meisner, D. Mendive-Tapia, M. J. Bearpark, M. A. Robb Electronic Control of Initial Nuclear Dynamics Adjacent to a Conical Intersection. *J. Chem. Phys. A* **2015**, *119*(21), 5165-5172.
- <sup>231</sup> C. F. Craig, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo Trajectory Surface Hopping in the Time-Dependent Kohn-Sham Approach for Electron-Nuclear Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 163001.
- <sup>232</sup> A. J. White, V. N. Gorshkov, R. Wang, S. Tretiak, D. Mozyrsky Semiclassical Monte Carlo: A first principles approach to non-adiabatic molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 184101.
- <sup>233</sup> S. Klinkusch, P. Saalfrank, T. Klamroth Laser-induced electron dynamics including photoionization: A heuristic model within time-dependent configuration interaction theory. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114304.
- <sup>234</sup> J. C. Tremblay, S. Klinkusch, T. Klamroth, P. Saalfrank Dissipative many-electron dynamics of ionizing systems. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044311.
- <sup>235</sup> A. Karamatskou, S. Pabst, Y.-J. Chen, R. Santra Calculation of photoelectron spectra within the time-dependent configuration-interaction singles scheme. *PHYSICAL REVIEW A*, **2014**, *89*, 033415.
- <sup>236</sup> M. Vincendon, P. M. Dinh, P. Romaniello, P.-G. Reinhard, E. Suraud Photoelectron spectra from full time dependent self-interaction correction. *Eur. Phys. J. D*, **2013**, *67*, 97.
- <sup>237</sup> P. M. Dinh, P. Romaniello, P.-G. Reinhard, E. Suraud Calculation of photoelectron spectra: A mean-field-based scheme. *Phys. Rev. A*, **2013**, *87*, 032514.
- <sup>238</sup> E. Perfetto, G. Stefanucci Some exact properties of the nonequilibrium response function for transient photoabsorption. *Phys. Rev. A*, **2015**, *91*, 033416.